

(p-d)_π-, (p-d)_σ- И (d-d)-ГОМОСОПРЯЖЕНИЕ В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

© 2000 г. *В.В.Шаманин, А.Ю.Осадчев, С.С.Скороходов

Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004 Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31, Россия

Аннотация.

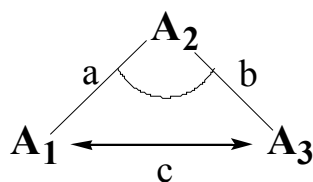
При исследовании аллильных, бензильных и пиридилных производных моно-, дисилана и дисилоксана методами: УФ-, флуоресцентной, ИК-, рамановской, ¹H-, ¹³C- и ²⁹Si-ЯМР-спектроскопии - установлено наличие внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия, реализующегося непосредственно через пространство по механизму (p-d)_{π,σ}-гомосопряжения между вакантными 3d-орбиталями атома кремния и заселенными граничными орбиталями π- или n-электронодонорного центра, находящегося в молекуле в β-положении относительно кремния. При этом показано, что в фенильных и бензильных дисилоксановых производных существенный вклад в делокализацию электронной плотности вносит (d-d)-гомосопряжение между атомами кремния. Кроме того, впервые обнаружено, что кремнийорганические дианионы могут обладать термически достижимым парамагнитным состоянием.

На основе анализа своих и литературных экспериментальных данных и обобщения соответствующих выводов, в развитие теоретической элементоорганической химии сформулирована гипотеза, согласно которой (p-d)_{π,σ}- и (d-d)-гомосопряжение является одним из основных механизмов “неклассической” делокализации электронной плотности в нейтральных элементоорганических соединениях, в ряде случаев более важным, чем (p-d)_π- и (d-d)-сопряжение, а также “прямое” и “обратное” сверхсопряжение. В совокупности с последними или самостоятельно (p-d)_{π,σ}- и/или (d-d)-гомосопряжение на основе областей классического π-сопряжения и/или неподеленных электронных пар может привести к образованию в молекуле единой зоны “квазисопряжения”. С позиций развиваемых представлений дана интерпретация рассматриваемых экспериментальных данных, в том числе, низкой энергии первого триплетного уровня кремнийорганических дианионов. Кроме того, предсказано существование нового класса жестко-гибких полимерных систем - полигомосопряженных элементоорганических полимеров, характеризующихся наличием зон расширенного квазисопряжения, решающий вклад в образование которых вносит (p-d)_{π,σ}- и (d-d)-гомосопряжение. УФ-спектры первого целенаправленно синтезированного полимера с заранее заданной структурой полигомосопряженного полимера - поли(диметилсилил-п-ксилилен)а - подтверждают наличие в нем предсказываемых зон расширенного квазисопряжения.

1. Введение и постановка задачи.

Впервые аномалии в поведении кремнийорганических соединений с β -положением функциональной группы были отмечены в статье С.Н.Ушакова и И.М.Итенберга [1], опубликованной в Журнале общей химии в 1937 г. С тех пор, вот уже на протяжении более 60-ти лет, на эту пионерскую работу постоянно ссылаются как отечественные, так и зарубежные авторы, занимающиеся проблемой “ β -эффекта” в элементоорганических соединениях.

1.1. Со стереохимической точки зрения, каждый атом органического соединения находится в 1,3- или β -положении относительно одного или нескольких других атомов той же молекулы:



При этом расстояние c между геминальными атомами A_1 и A_3 варьируется в диапазоне: от $c = \sqrt{a^2 + b^2}$ ($\varphi = 90^\circ$) до $c = a + b$ ($\varphi = 180^\circ$). Оно больше суммы ковалентных радиусов A_1 и A_3 , но меньше суммы их эффективных вандерваальсовых радиусов даже при $\varphi = 180^\circ$, и, тем более, существенно меньше равновесного вандерваальсова расстояния между A_1 и A_3 при тетраэдрическом или близком к нему угле $\varphi = 109^\circ$ (табл. 1).

Таким образом, все геминальные атомы в органической молекуле, несвязанные непосредственно друг с другом ковалентными связями, но находящиеся по отношению друг к другу в β -положении, изначально попарно достаточно сближены между собой в силу самой природы первичной молекулярной структуры. Их валентные оболочки в той или иной степени перекрываются. Значение данного факта должно быть особенно существенным для макромолекул по причине большого количества таких парных взаимодействий.

Если A_1 и A_3 являются незаряженными атомами первого или второго периода, то их взаимодействие будет иметь сугубо отталкивательный вандерва-

альсов характер вследствие полной заселенности их валентных оболочек. Из-за большой разницы в энергиях высшей занятой (ВЗ) и низшей свободной (НС) из локализованных на данных атомах молекулярных орбиталей (ЛМО), отталкивание между A_1 и A_3 будет носить жесткий характер.

Эти внутримолекулярные вандерваальсовы взаимодействия присущи абсолютно всем химическим соединениям, как реагентам, так и продуктам, и в этом смысле они инвариантны. В большинстве случаев, если речь не идет о пространственном строении рассматриваемого локального фрагмента или об определении термодинамических параметров, например, энтальпии образования молекулы, внутримолекулярное геминальное вандерваальсово отталкивание можно не принимать во внимание, поскольку его учет приведет лишь к изменению неварьируемой части внутренней энергии.

Иная картина может наблюдаться, когда один из геминальных атомов A_1 , A_3 , или сразу оба будут иметь валентные оболочки с вакантными орбиталями и с заметно ненулевыми интегралами взаимного перекрестного перекрывания ВЗ-ЛМО с НСЛМО. Это приведет к тому, что атомы A_1 и A_3 будут вступать друг с другом в специфическое невандерваальсово взаимодействие обменного характера. В результате такого донорно-акцепторного β -взаимодействия, осуществляющегося непосредственно через пространство, может происходить дополнительная делокализация электронной плотности, например, гомосопряжение существующих в молекуле зон сопряжения, разделенных одним насыщенным атомом.

По-видимому, эти явно неучитываемые структурной классической формулой внутримолекулярные межатомные геминальные валентные взаимодействия в некоторых случаях могут существенно влиять как на микроскопические, так и на макроскопические свойства соединений, особенно полимеров в упорядоченном состоянии вследствие кооперативного эффекта.

Из-за наличия у кремния в валентной оболочке вакантных 3d-орбиталей априори можно ожидать значительных донорно-акцепторных β -взаимодействий в случае кремнийорганических производных аллильного или бензильного типа, или с гетероатомом, имеющим неподеленную электронную пару, в β -положе-

нии относительно кремния. Исследование подобных тонких эффектов необходимо для более полного понимания природы уникальных свойств как низкомолекулярных, так и полимерных кремнийорганических соединений.

Указав в заголовке статьи два типа (p-d)-гомосопряжения, мы с самого начала априори допускаем, что в обсуждаемом в данной работе феномене большую роль играет как π -, так и σ -перекрывание 3d-орбиталей атома кремния с p- или sp^2 - орбиталями π - или n-электронодонорного центра, находящегося по отношению к 3d-элементу в β -положении:



При этом подчеркнем, что π - или σ -геометрия перекрывания орбиталей, если пространственная ориентация взаимодействующих центров не зафиксирована “намертво” ковалентным остовом молекулы, является скорее характеристикой динамической, чем статической, поскольку при изменении относительного расположения взаимодействующих субстратов, например, в результате локальных внутримолекулярных вращений, одна топология перекрывания может плавно переходить в другую. Чаще всего, как и при образовании ковалентных связей, σ -перекрывание будет более полным и ему должно соответствовать более интенсивное вторичное β -связывание.

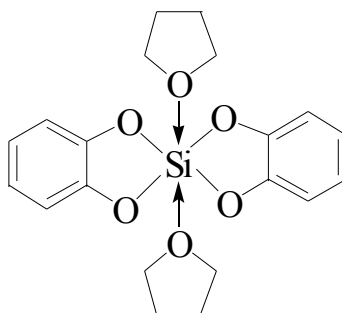
Учитывая, что (p-d) $_{\pi}$ - и (p-d) $_{\sigma}$ -разновидности гомосопряжения, как правило, находятся между собой в состоянии динамического равновесия, для краткости изложения в дальнейшем будем говорить о некоем едином (p-d) $_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжении. Зависимость энергии последнего от относительного вклада π - или σ -перекрывания, который зависит, в частности, от угловых переменных, будет вносить определенный парциальный вклад в барьеры внутренних вращений вокруг соответствующих связей.

Отличие (d-d)- от (p-d) $_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения заключается в более высокой осевой симметрии суммарного перекрывания в силу сферической симметрии

взаимодействующих, в молекуле почти незаселенных и поэтому, фактически, негибридизованных 3d-орбиталей кремния и, соответственно, в существенно более низком вкладе в барьеры внутренних вращений. В связи с чем в этой статье мы не будем различать и обсуждать π - или σ -тип перекрывания 3d-орбиталей кремния при (d-d)-гомосопряжении.

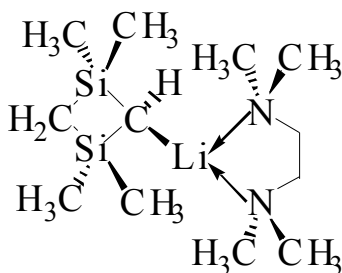
1.2. Способность s- и p-электронов кремния образовывать четыре тетраэдрических σ -связи придают ему сходство с ближайшим соседом по IV группе Периодической таблицы элементов - углеродом. Однако наличие в валентной оболочке вакантных 3d-орбиталей делает химию кремния по многим аспектам кардинально отличной от химии углерода, в частности, обуславливает способность кремния выступать в роли электроноакцептора при взаимодействии с широким кругом n- и π -лигандов [4, 5].

Наиболее наглядно акцепторные свойства 3d-орбиталей кремния подтверждены синтезом гипервалентных кремнийорганических соединений [6], в частности, образованием нейтральных пяти- и шестикоординационных внутри- и межмолекулярных комплексов, например, $[\text{Si}(\text{катехолато})_2] \bullet 2\text{ТГФ}$ [7]:



а также немногочисленными, но принципиально важными с теоретической точки зрения кремнийсодержащими производными, в которых атом кремния является гепта- и октакоординированным [8-10].

Не менее убедительно акцепторные свойства кремния доказаны спектральными методами. Например, в [11] приведены результаты ЯМР-исследования аддукта взаимодействия 2-литий-1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутана с N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином:



Данные ^{13}C -ЯМР-спектроскопии говорят об отсутствии в этом комплексе заметного избыточного отрицательного заряда на атоме углерода C_2 , непосредственно связанном с литием (σ , м.д.: $\text{C}_2 = 10.04$, $\text{C}_4 = 5.20$). Это указывает на его делокализацию по 3d-орбиталям атомов кремния, что подтверждается данными ^{29}Si -ЯМР-спектроскопии (σ , м.д.: $\text{Si}_1 = \text{Si}_2 = -10.10$; для сравнения, в дисилациклобутане химические сдвиги равны: $\text{Si}_1 = \text{Si}_2 = 2.53$).

Ранее считалось [4], что по геометрическим причинам кремний никогда не использует для связывания с атомами других элементов более двух 3d-орбиталей, при этом происходит или образование дополнительной к σ -связи (p -d) $_{\pi}$ -связи, приводящей к формированию нецелочисленной кратной связи кремния с углеродом, азотом, кислородом, галогенами и др., или образование неких комплексных аддуктов, существующих исключительно благодаря наличию ($n \rightarrow d$) $_{\sigma}$ - или ($n \rightarrow d$) $_{\pi}$ -взаимодействий.

Однако синтез гипервалентных соединений с гепта- и октакоординированным атомом кремния [8-10], по-видимому, заставляет пересмотреть эти представления. Кроме того, следует отметить, что влияние кремния не ограничивается связями, которыми он непосредственно связан с углеродом или другими элементами, но распространяется и на более удаленные связи, даже при отсутствии признаков и предпосылок классического сопряжения.

Уже в первые годы возникновения электронных теорий химического строения стало ясно, что химические связи не являются раз и навсегда фиксированными, застывшими образованиями, что они претерпевают различные изменения в зависимости от того, какие атомы их образуют и в каких процессах они принимают участие. Внутреннее электрическое и “квантово-химическое” поля молекулы неоднородны, вследствие чего электроны в ней распределены нерав-

номерно и подвержены перераспределению при самых незначительных модификациях состава или пространственной структуры молекулы.

В современной химии кремнийорганических соединений считается [12], что общий структурный эффект от присутствия R_3Si -группы в молекуле или интермедиате определяется комбинацией четырех электронных взаимодействий, а именно: (I) индуктивного эффекта; (II) эффекта поля; (III) $(p-d)_\pi$ -сопряжения и (IV) сверхсопряжения.

Учитывая проблематику данной статьи, в которой предпринята попытка реабилитации в органической химии кремния геминального межатомного электронного взаимодействия, а именно: (V) $(p-d)_{\pi,\sigma}$ - и $(d-d)$ -гомосопряжения, представляется необходимым и целесообразным дать краткую характеристику каждого из четырех вышеперечисленных электронных взаимодействий, а также более подробно остановиться на проблеме $(p-d)_{\pi,\sigma}$ - $(d-d)$ -гомосопряжения.

(I). Передача статического индуктивного влияния заместителя (I_s -эффект), присущего молекуле вне реакционного акта, осуществляется от атома к атому вдоль цепи σ - (I_σ -эффект) или изолированных π -связей (I_π -эффект) без возникновения альтернирующих, т.е. чередующихся зарядов на атомах, и не сопровождается переходом каких-либо электронов из валентной оболочки одного атома в координационную сферу другого.

В соответствии со всеми существующими шкалами, электроотрицательности углерода и водорода выше электроотрицательности кремния, поэтому принимается, что во всех кремнийорганических соединениях связь кремний-углерод имеет вполне определенную полярность, а именно: Si^+C^- [12]. Это определяет способ и направление расщепления рассматриваемой связи или посредством электрофильной атаки на углерод, или посредством нуклеофильной атаки на кремний. В недавней работе [13] показано, что индуктивный эффект вносит сравнительно небольшой вклад в общий β -эффект кремния.

Кроме того, I -эффект заместителя, в том числе и кремния, ослабевает по мере удаления от вызвавшего его атома примерно обратно пропорционально квадрату расстояния и распространяется, в первую очередь, на атомы, непо-

средственно связанные с заместителем. Влияние его на атомы, находящиеся на более далеком расстоянии (в 1,4-положении или далее), лишь в ничтожной степени передается по линии связей и, в основном, сводится к воздействию, связанному с положительно или отрицательно заряженными атомами заместителя, электростатическое поле которых взаимодействует с другими атомами не по линии связей, а непосредственно через пространство (эффект поля). В этом случае влияние заместителя на другие атомы зависит от конфигурации и от конформации молекулы.

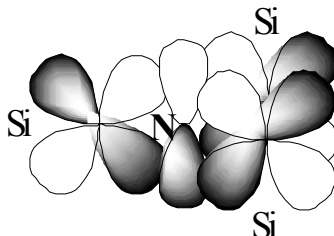
(II). Эффект поля (F-эффект) и индуктивный эффект заместителя на близком расстоянии нельзя разделить друг от друга, поэтому они оба обычно рассматриваются совместно и их общее влияние объединяют под названием “полярный эффект”. Последний в ненасыщенных системах складывается из трех составляющих: индукционных сдвигов σ - и π -электронов, а также эффекта поля:

$$I = I_{\sigma} + I_{\pi} + F.$$

(III). $(p-d)_{\pi}$ -Сопряжение (C-эффект) реализуется, когда в первой координационной сфере d-элемента в α -положении находится атом, p-орбиталь которого участвует в образовании π -связи, или располагается лиганд с неподеленной электронной парой на p-орбитали. В результате C-эффекта, т.е. перекрывания d-орбитали с p-орбиталью, электронная плотность с p-орбитали α -атома частично переносится на вакантную d-орбиталь элемента.

Концептуально простая идея о $(p-d)_{\pi}$ -связи [14] была использована Полингом [15] для объяснения неожиданно коротких связей кремний-кислород и кремний-галоген. Важной особенностью предложенной модели, в отличие от двойной связи в алкенах, является нечувствительность барьера внутреннего вращения вокруг σ -Si-X-связи к $(p-d)_{\pi}$ -сопряжению кремния с неподеленной парой соседнего атома, что обусловлено общей цилиндрической симметрией пяти вакантных 3d-орбиталей элемента.

Другим интересным примером реализации сопряжения p_π -неподеленной пары атома с $3d$ -орбиталью является $(p-d)_\pi$ -сопряжение кремния с азотом в трисилилаmine (H_3Si)₃N:



имеющим плоскую структуру, в которой атом азота находится в центре треугольника, а его неподеленная пара на чисто p -орбитали (длина связи Si-N равна 1.74 \AA , валентный угол при атоме азота составляет 119.6° [16]).

Сила взаимодействия азота с тремя атомами кремния такова, что вследствие делокализации его неподеленной пары трисилиламин не имеет основных свойств и не способен образовывать комплексы даже с сильными кислотами Льюиса, например, с триметилбором [17].

Вывод о наличии $(p-d)_\pi$ -сопряжения кремния с ароматическим ядром первоначально был сделан [18] на основе бóльшей силы p -триметилсилилбензойной кислоты по сравнению с p -трет-бутилбензойной кислотой [растворитель - 60 %-ный (по весу) водный этанол, 25°C]:

| | $K_a \cdot 10^6$ |
|--|------------------|
| $p\text{-(CH}_3)_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ | 1.11 |
| $p\text{-(CH}_3)_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ | 0.70 |

а также на основе снижения основности p -триметилсилиланилина: $p\text{-(CH}_3)_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ в сопоставлении с p -трет-бутиланилином: $p\text{-(CH}_3)_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ и повышения кислотности p -триметилсилилфенола: $p\text{-(CH}_3)_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ относительно p -трет-бутилфенола: $p\text{-(CH}_3)_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ [19].

Если бы $(p-d)_\pi$ -взаимодействия кремния с углеродом не существовало, то, в силу меньшей электроотрицательности кремния по сравнению с углеродом (1.8 и 2.5 [2]; 2.138 и 2.746 [3]), p -триметилсилилбензойная кислота должна была бы быть слабее, чем p -трет-бутилбензойная, соответственно, основность p -триметилсилиланилина должна была бы быть выше, а кислотность p -

триметилсилилфенола ниже соответствующих параметров углеводородных аналогов.

Аналогичные эффекты отмечаются и в более современных работах, например, авторы [20] при ^1H -, ^{13}C - и ^{29}Si -ЯМР исследовании соединений общей формулы: $(\text{CH}_3)_{4-x}\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_x$ пришли к выводу о важности в этих продуктах мезомерного эффекта, сопровождающегося сдвигом электронной плотности с винильной на Me-Si-группу.

Качественно величину С-эффекта можно оценить из батохромных сдвигов, наблюдаемых в УФ-спектрах поглощения при переходе от углеродных к элементоорганическим аналогам. В работе [21] из батохромного сдвига (примерно 6 нм) бензольной $^1\text{L}_b$ -полосы, зафиксированного при переходе от толуола к фенилсилану, сделан вывод о наличии в последнем эффективного взаимодействия π -электронной системы ароматического ядра с 3d-орбиталями кремния.

Сравнительно недавно авторами [22] зафиксирован значительный батохромный сдвиг (около 21 нм) при переходе от циклопентадиена к 1,1-диметилсилациклопентадиену:



Однако несмотря на успешное применение идеи о $(p-d)_\pi$ -сопряжении для интерпретации широкого круга экспериментальных фактов [23], в том числе, для объяснения принципиального различия в химическом поведении углерода и кремния, тем не менее, за последние 20 лет произошел определенный пересмотр ставших уже классическими представлений: в современной литературе (см., например, [24-28]) акцепторные свойства кремния часто объясняют не столько наличием у него вакантных 3d-орбиталей, сколько участием разрыхляющих σ^* -орбиталей ковалентных связей, образуемых кремнием со своим окружением, в сопряжении с π - или n -электронами соседних групп (так называемое “обратное сверхсопряжение”).

Ограниченность и неадекватность подобных представлений особенно очевидны, если вспомнить о существовании гипервалентных соединений кремния [6-10]. Трудно представить механизм образования и структуру валентной оболочки, например, октакоординированного атома кремния без участия вакантных 3d-орбиталей. В итоге налицо странная ситуация: в межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействиях 3d-орбитали кремния активны, а во внутримолекулярных - нет.

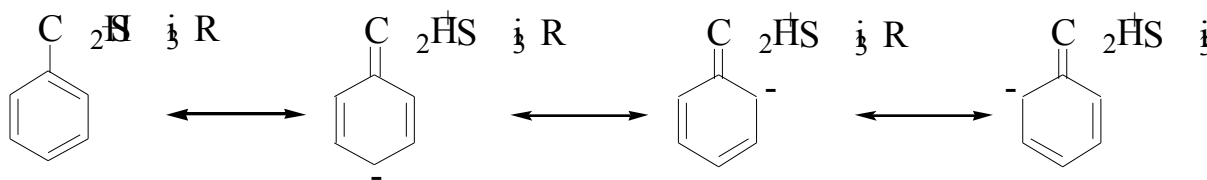
(IV). Первоначальная концепция мезомерии в органической химии в теоретической форме отразила то обстоятельство, что сопряженная двойная связь, в отличие от σ -связи, не является жестко фиксированным, строго локализованным образованием, что облако π -электронов подвижно, динамично, охватывает все атомы, связанные сопряжением.

Возникновение и существование сверхсопряжения было вызвано необходимостью дальнейшего перехода от классических молекулярных структур, с их локализованными ковалентными σ -связями, к более реальному описанию строения молекул на основе делокализованных, хотя и приближенных молекулярных орбиталей. Идея сверхсопряжения, или $\sigma \rightarrow \pi^*$ -сопряжения, в некотором роде, восстановила формальную симметрию σ - и π -связей: в общую π -электронную систему молекулы свой вклад могут вносить группы, содержащие кратные связи, атомы с несвязывающими n-электронами, а также σ -связи, охваченные сверхсопряжением (в дальнейшем этот тип сверхсопряжения мы будем для определенности иногда называть “прямым сверхсопряжением”).

Сам термин “сверхсопряжение”, как известно, был предложен Малликеном [29] для эффекта сопряжения простых и кратных связей. Впервые гипотеза о возможности такого сопряжения была высказана Бекером и Натаном [30] применительно к делокализации σ -C-H-электронов метильной группы в толуоле на разрыхляющие π^* -орбитали бензольного кольца. В настоящее время сверхсопряжение, называемое также “вертикальной стабилизацией” [31], трактуется в более широком, чем первоначально, смысле.

Например, сейчас наряду с прямым $\sigma \rightarrow \pi^*$ - и обратным $\pi \rightarrow \sigma^*$ -сверхсопряжением в равной мере рассматривают и возможность $\sigma \leftrightarrow \sigma$ -сверхсопряжения. Более того, 30 лет назад Питтом [32] было сделано, чуть позже им же слегка скорректированное [33] заключение о достаточности представлений о сверхсопряжении для решения проблемы делокализации электронной плотности в α, β -ненасыщенных соединениях d-элементов и, соответственно, об отсутствии необходимости вообще допускать существование C-эффекта, в частности, в фенильных производных кремния. Этот вывод Питта в дальнейшем нашел своих сторонников, которые рассматривают сверхсопряжение, фактически, как альтернативу идеи о наличии $(p-d)_\pi$ -сопряжения в элементоорганической химии (см., например, вышеупомянутые работы [24-28]).

Применительно к бензильным производным кремния, сверхсопряжение, основываясь на полярности σ -Si-C-связи и согласующихся с ней резонансных канонических структурах [12]:



предсказывает, что R_3SiCH_2 -группа является ярковыраженным электронодонорным заместителем по отношению к ароматическому ядру и активирует в бензольном кольце орто- и пара-положения к электрофильному замещению. Ранее, на основе фотоэлектронных спектров [34], было показано, что Me_3SiCH_2 -группа является более сильным донором электронов, чем Me_3SiO -, которая, в свою очередь, сильнее Me.

Считается [13], что в отличие от C-эффекта, топология резонансного взаимодействия при сверхсопряжении требует копланарности σ -Si-C-связи и взаимодействующей с ней p-орбитали. Кроме того, предполагается [12], что это различие в конформационных требованиях между сверхсопряжением и $(p-d)_\pi$ -сопряжением можно положить в основу метода сравнения действенности обоих эффектов.

Со своей стороны заметим, что заторможенность внутреннего вращения вокруг $C(sp^2)-C(sp^3)$ -связи в бензильных производных кремния (по данным ЯМР-исследования [35] величина барьера для бензилсилана составляет $1.77 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, что несколько выше аналогичного барьера для этилбензола, равного $1.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) объяснима не только с точки зрения сверхсопряжения (т.е. взаимодействия $\sigma-C-Si$ -связи, основной вклад в которую со стороны кремния вносят p -орбитали, с π -системой бензильного ядра), но также и с позиций $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения (т.е. взаимодействия d -орбиталей кремния, в основном, с p_{π} -орбиталью ипсо-атома бензильного ядра непосредственно через пространство, минуя насыщенные σ -связи метиленовой группы).

При этом, согласно сверхсопряжению, сигналы кремния в ^{29}Si -ЯМР-спектрах бензильных производных должны сдвигаться в область слабого поля, а сигналы орто- и пара-углеродов бензильного ядра в ^{13}C -ЯМР-спектрах - в область сильного поля. Этот вывод сохраняет свою силу и с учетом обратного сверхсопряжения, ибо он продиктован общей полярностью связей в вышеприведенных, наиболее значимых резонансных канонических структурах, которая совпадает с направленностью действия индуктивного эффекта и “прямого” сверхсопряжения и вряд ли может быть изменена обратным сверхсопряжением, разве что чуть уменьшена.

Как будет показано ниже, в исследуемых нами соединениях сигналы кремния в ^{29}Si -ЯМР-спектрах бензильных производных сдвигаются в область сильного поля, в полном соответствии с выводами, ожидаемыми на основе $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения, а не сверхсопряжения.

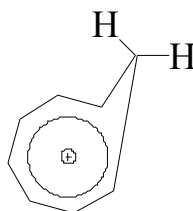
В связи с этим представляется, что это четкое различие в предсказываемых с позиций сверхсопряжения и нижеобсуждаемого $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения альтернативных и экспериментально проверяемых выводах об ожидаемых положениях относительно тетраметилсилана (ТМС) химических сдвигов в ^{29}Si -ЯМР-спектрах бензильных производных кремния можно положить в основу выбора более адекватной из сравниваемых моделей взаимодействия атома кремния с бензильным ароматическим ядром. При этом оказывается, что в сопостав-

лении со сверхсопряжением предпочтение следует отдать $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжению.

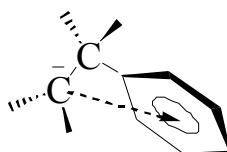
(V). Под гомосопряжением мы понимаем специфическое донорно-акцепторное взаимодействие атомов, осуществляющееся непосредственно через пространство, как правило, в обход одного, в редких случаях, нескольких заместителей, связанных ковалентными связями в цепочку с взаимодействующими атомами.

Отличительной чертой гомосопряжения, на наш взгляд, является определенная локальная жесткость связывающего молекулярного каркаса, мешающая как пространственному сближению, так и пространственному разъединению взаимодействующих атомов. Последние “от рождения” обречены сосуществовать рядом, как правило, в β -положении друг к другу, находясь между собой в постоянном обменном взаимодействии, или, другими словами, в состоянии необратимого по своей природе внутримолекулярного комплексообразования. В иных случаях специфичное взаимодействие атомов через пространство логичнее рассматривать как обычное внутримолекулярное комплексообразование, или как трансаннулярное взаимодействие, или как эффект случайного сближения.

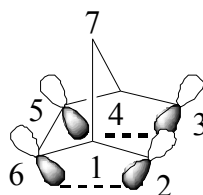
Самым известным примером проявления гомосопряжения в органической химии, по-видимому, является электронная структура положительно заряженных молекул, в которых нарушен σ -скелет, соединяющий π -электронные центры, но в которых тем не менее обнаруживается повышенная энергия делокализации [36]. Таковым, например, является ион, образующийся при протонировании циклооктатетраена, которому на основании ЯМР-спектра приписана “гомоциклогептатриенильная” структура тропилия [37, 38]:



Гомосопряжение характерно также и для некоторых карбанионов [39-41]. Так, например, атомы водорода метильной группы этилбензола претерпевают полный обмен при нагревании с дейтерированным аммиаком при 120 °С в течение 50 час в присутствии 0.7 М дейтерированного амида калия [42]. В аналогичных условиях гептан обменивает менее половины своих метильных атомов водорода после нагревания в течение 500 час. Это указывает на то, что имеет место эффект σ -гомосопряжения карбаниона с ароматическим ядром:



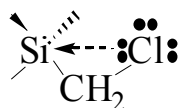
В случае нейтральных соединений классическим примером гомосопряжения может служить, например, норборнадиен [43]:



Подтверждением наличия гомосопряжения в норборнадиене являются свойства соединения: присутствие мостиковой связи деформирует молекулу настолько, что оси π -электронных облаков связей C_2-C_3 и C_5-C_6 оказываются не параллельными. Вместе с этим стерическое напряжение приводит к некоторому вынужденно несимметричному сопряжению (гомосопряжению) π -связей. Так, вышеприведенный норборнадиен неожиданно вступает в реакцию Дильса-Альдера с малеиновым ангидридом, которая характерна для сопряженных двойных связей.

В ИК-спектре молекулы полоса валентных колебаний $C=C$ -связи лежит при 1550 см^{-1} , в то время как для других диолефинов это колебание относится к интервалу 1620-1650 см^{-1} [44]. Такое смещение опять же можно объяснить лишь гомосопряжением двойных связей в норборнадиене. Существование последнего подтверждается и более современными работами [45, 46].

Возможность реализации гомосопряжения в органических соединениях с участием непереходного d-элемента, вероятно, впервые рассмотрена авторами [47], которые допустили наличие (p-d) π -взаимодействия в (CH₃)₂SiHCH₂Cl между 3d-орбиталью кремния и неподеленной парой электронов хлора:



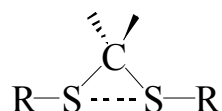
Как уже было отмечено выше, аналогичным образом, непосредственно через пространство, минуя один или несколько насыщенных атомов, перекрываются орбитали в неклассических мостиковых карбониевых ионах, образуя дополнительную связь π -, σ - или смешанного типа в результате p- π -перекрывания орбиталей [48]. В связи с этим напрашивается аналогия между нейтральным атомом кремния и карбокатионом, существующая благодаря наличию вакантных 3d-орбиталей в валентной оболочке атома кремния и способностью последнего, вследствие этого, выступать в роли акцептора в невалентных взаимодействиях с n- и π -донорами электронов.

Анализируя УФ-спектры [49] поглощения β - и γ -ненасыщенных сульфидов (диаллилсульфида, аллилпропилсульфида, дибензилсульфида и этилбензилсульфида) Джаффе и Орчин [50] пришли к выводу о существовании взаимодействия неизвестной природы между ненасыщенной системой и атомом серы. Аналогичный вывод ими был сделан также относительно β -кетосульфидов. В качестве одного из вероятных механизмов взаимодействия, наряду со сверхсопряжением, они отметили возможность сопряжения 3d-орбиталей серы с β - π -системой непосредственно через пространство, в обход атомов и связей метиленовой группы.

Схематично гипотезу авторов [50], которая по сути эквивалентна гомосопряжению, можно представить следующим образом:



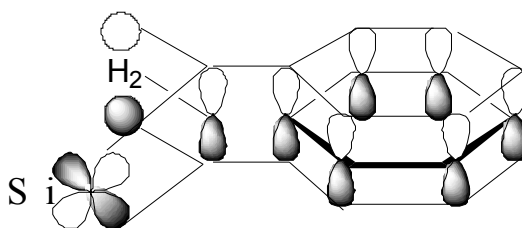
Кроме того, в [50], из-за относительно большого размера атома серы и диффузности его 3d-орбиталей, допускается возможность взаимодействия двух атомов серы, разделенных одной метиленовой группой. Это можно рассматривать как пример (d-d)-гомосопряжения:



Сравнительно недавно наличие внутримолекулярного взаимодействия посредством гомосопряжения валентных оболочек пространственно отдаленных друг от друга двух атомов серы в тетрагидробензодитиофенах было подтверждено методами фотоэлектронной спектроскопии и *ab initio* квантово-химическими расчетами в работе [51].

Исследованию взаимодействия ароматического ядра с кремнием, германием и оловом в бензильных производных посвящена работа [52], в которой сделана попытка интерпретации батохромных сдвигов обеих бензольных 1L_a - и 1L_b -полос, фиксируемых при переходе от фенильных к бензильным производным металлоидов IV группы, т.е. наблюдаемых при переходе от d-элемента, сопряженного с кольцом непосредственно, к d-элементу, отделенному от ароматического ядра метиленовой группой.

Однако, в отличие от Джаффе и Орчина, авторы [52] постулировали механизм расширенного сверхсопряжения, включающего перекрывание d-орбитали элемента с псевдо-π-орбиталью из σ -C-H-связей метиленовой группы, не рассматривая вообще возможность $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения:



Подобная трактовка взаимодействия ароматического ядра с валентной оболочкой кремния, германия или олова априори выглядит сомнительной, ибо слишком велики различия в энергетических и геометрических параметрах вакантных d-орбиталей кремния, германия, олова и σ -углерод-водородных связей метиленовой группы.

В связи с этим закономерно, что выводы [52] были подвергнуты обоснованной критике Рамсеем [53], который в качестве более реалистичных причин наблюдаемых батохромных сдвигов рассматривает сверхсопряжение и $(p-d)_\pi$ -или $(p-d)_\sigma$ -гомосопряжение. При этом в монографии [53] дается детальный сравнительный анализ преимуществ и недостатков обоих подходов к интерпретации существующих на момент ее написания экспериментальных данных, касающихся проблемы $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения и сверхсопряжения не только в бензильных, но также в аллильных производных элементов IV группы, в силилкетонах и в трибензилфосфине.

Не отдавая явного предпочтения ни одному из обсуждаемых механизмов, автор монографии [53] пришел к заключению, что для адекватной интерпретации спектральных данных, в том числе и энергий 1L_a и 1L_b переходов в ароматических производных металлоидов IV группы, необходимо привлекать как сверхсопряжение элемент-углеродной связи, так и гомосопряжение d-орбиталей элемента с π -электронами.

К аналогичному выводу пришли авторы [54], которые с помощью ЭПР-спектроскопии исследовали эффекты $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения и сверхсопряжения в алкильных радикалах:



содержащих кремний, германий и олово: $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$.

Оценка, на основе анализа тонкой структуры ЭПР-спектров, распределения неспаренного электрона вокруг d-элемента показала, что в его делокализации в равной мере принимают участие и p-, и d-орбитали металлоида, что ука-

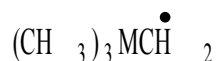
зывает на примерно одинаковый порядок величин эффектов $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения и сверхсопряжения в кремний, германий и оловоорганических β -радикалах.

Заключение о недостаточности лишь одного сверхсопряжения и необходимости привлечения $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения для стабилизации конформации β -триалкилсилилэтильного радикала сделали на основе собственного ЭПР-исследования также авторы [55].

Кроме того, интересно отметить, что $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжение в:



по интенсивности лишь незначительно уступает С-эффекту в:



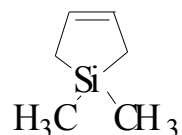
В целом, энергия взаимодействия β -радикального центра с d-элементом составляет примерно 5 ккалмоль⁻¹ [54].

Экстраполируя результаты [54, 55], при переходе от радикальных к катионным производным элементов IV группы с положительно заряженным акцепторным центром в β -положении к элементу, следует ожидать, что последний вместе со своей лигандной оболочкой будет вынужден проявлять электронодонорные свойства. В случае, например, кремния, на атоме которого, как правило, нет ни неподеленных электронных пар, ни свободных электронов, это возможно лишь за счет электронов связывающих орбиталей элемента, что эквивалентно переходу от смешанного взаимодействия к сверхсопряжению. Этот вывод полностью соответствует современным литературным представлениям [56-58].

И, казалось бы, наоборот, при переходе от радикальных к нейтральным нерадикальным производным элементов IV группы с π -связью в β -положении, по причине усиления донорных свойств p_π -электронов при одновременном снижении акцепторных способностей углеродного β -атома в целом, следует ожи-

дать усиления и превалирования $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения над сверхсопряжением, по крайней мере, в аллильных производных кремния, германия и олова.

Однако, по-видимому, благодаря в первую очередь работам [32, 33], а также статьям, следовавшим за ними, например, [59-61], в которых рассматривалось трансаннулярное π -d-взаимодействие (гомосопряжение) в 1-сила-циклопент-3-ене:

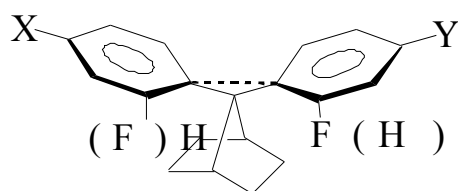


и при этом на основе анализа фотоэлектронных спектров был сделан вывод [61] о незначительной роли в последнем “ β - π -связывания”, а также публикациям, трактующим влияние кремния в кремнийорганических молекулах исключительно с позиций сверхсопряжения (см., например, [24-28, 62-66] и др.), идея о наличии и значимой роли в кремнийорганических соединениях $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения в современной элементоорганической химии оказалась не востребованной и, фактически, забытой (по крайней мере, она даже не упоминается в фундаментальных обзорных статьях [5, 67], посвященных химии кремния).

Более того, у читателя современной литературы может создаться впечатление, что во всех случаях дополнительную делокализацию электронов в ненасыщенных кремнийсодержащих молекулах, происходящую с непосредственным участием атома кремния, можно объяснить проявлением исключительно сверхсопряжения σ -C-Si-связи с (α - или β -) π - или n -орбиталями, даже не прибегая к представлению о C-эффекте, не говоря уже о $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжении. Внешне все выглядит так, как будто представления, ранее развитые при исследовании катионных производных элементов IV группы с положительно заряженным акцепторным центром в β -положении к элементу (значительное количество исследований в области кремнийорганических карбокатионов было выполнено еще в 40-х годах Уитмором [68, 69], которым для подчеркивания специфики исследуемых соединений и был впервые предложен термин: “ β -эффект кремния”), и сам подход к проблеме, апробированный на катионных формах,

были, фактически, без изменений перенесены на нейтральные и отрицательно заряженные формы кремнийорганических соединений, правда, дополнившись впоследствии представлениями об обратном сверхсопряжении.

Это тем более странно, что одновременно в органической химии продолжают публиковаться работы, в которых обсуждаются различные аспекты гомосопряжения с участием атомов углерода, например: сопряжение фенильных групп через фрагменты SiR или SiR₂ и взаимодействие их π -орбиталей “через пространство” [70, 71], гомосопряжение между двумя β -центрами в анион-радикалах [72], гомосопряжение между донорными и акцепторными фрагментами молекул [73], структурные аспекты циклопропильного гомосопряжения [74], гомосопряжение между двойными и тройными связями [75], колончатое гомосопряжение [76], роль гомосопряжения в фуллеренах [77-79], (p-p) $_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжение с переносом заряда между ipso-атомами ароматических ядер в 7,7-дифенилнорборнановой системе [80]:



и мн. др., в том числе даже проблема гомоантиароматичности в нейтральных органических соединениях [81].

1.3. Из всего вышеизложенного видна искусственность происхождения стихийно сложившегося в органической химии кремния “забвения” или “запрета” на (p-d) $_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжение в нейтральных и отрицательно заряженных формах кремнийорганических молекул (напомним, что вандерваальсов радиус кремния в 1.3 раза превышает таковой для углерода (табл. 1)).

Учитывая, что количество работ, посвященных (p-d) $_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжению и, особенно, (d-d)-гомосопряжению в элементоорганической химии соединений непереходных d-элементов крайне мало, более того, в современной химии кремнийорганических производных они полностью отсутствуют (по крайней мере,

нам не известно ни одной статьи по данной проблематике, опубликованной в каком-либо авторитетном журнале за последние 20 лет), а объем публикаций по сверхсопряжению к настоящему времени достиг таких размеров, что его трудно объективно и всецело систематизировать и обобщить, даже применительно к сопоставительному анализу с $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжением, авторы данной работы сочли возможным во введении ограничиться изложением лишь вышеприведенных субъективных представлений, которые у них сложились на основе анализа широкого спектра литературных данных.

Одним из таких субъективных заключений явился вывод о несостоятельности попыток разрешения проблемы $(p-d)_{\pi,\sigma}$ - и $(d-d)$ -гомосопряжения с помощью существующих вычислительных методов квантовой химии, поскольку, вероятно, именно современная компьютерная квантовая химия была и является в настоящее время одним из основных “могильщиков” идеи о $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжении $3d$ -орбиталей с двойной связью или ароматическим ядром в аллильных и бензильных производных кремния (в противном случае трудно понять причину забвения этих представлений в современной органической химии кремния).

Поэтому, принимая во внимание, что в настоящее время от широкодоступных стандартных квантово-химических расчетов можно ожидать, в основном, лишь негативных выводов относительно возможности $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения в аллильных и бензильных производных кремния, а проведение нестандартных квантово-химических расчетов требует высокой и специфичной квалификации, которой авторы данной публикации не обладают, мы решили уместным и целесообразным сосредоточить свое внимание, в первую очередь, на поиске исключительно экспериментальных фактов, на основе которых можно было бы объективно оценить роль гомосопряжения в делокализации электронной плотности в кремнийорганических соединениях.

С этой целью, а также чтобы, с одной стороны, не дублировать имеющиеся литературные экспериментальные данные; с другой стороны, иметь возможность обобщения результатов изучения низкомолекулярных кремнийорганиче-

ских соединений на представляющие для нас интерес полимерные цепи, нами было проведено, в основном, спектральное исследование диаллильных, дибензильных и дипиридилных производных моно-, дисилана и дисилоксана, многие из которых моделируют элементарные фрагменты макромолекул ранее изученных нами полимеров [82-85].

2. Результаты и обсуждение.

2.1. $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -Гомосопряжение в аллильных производных кремния.

Большая работа по изучению реакционной способности в реакциях ионного и радикального присоединения гомологического ряда кремнийорганических олефинов с α -, β -, γ - и другими положениями двойной связи относительно атома кремния, общей формулы: $R_x\text{Hal}_{3-x}\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$, в 50-е годы была проведена в лаборатории химии углеводородов Института органической химии АН СССР [86-89], в ходе которой была установлена исключительно высокая активность алкенилсиланов с β -положением двойной связи относительно атома кремния.

Объяснение этому эффекту было дано в терминах σ,σ - и σ,π -сопряжения по Н.А.Несмеянову [90], из которого следовало, что никакого оттягивания π -электронов к атому кремния не должно происходить [91]. Но этот вывод, как мы теперь знаем, противоречит вышеупомянутым ЭПР-данным [54, 55] о наличии внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия β -радикального центра с 3d-орбиталями атома кремния, в котором атом кремния выступает в роли акцептора спиновой и электронной плотности.

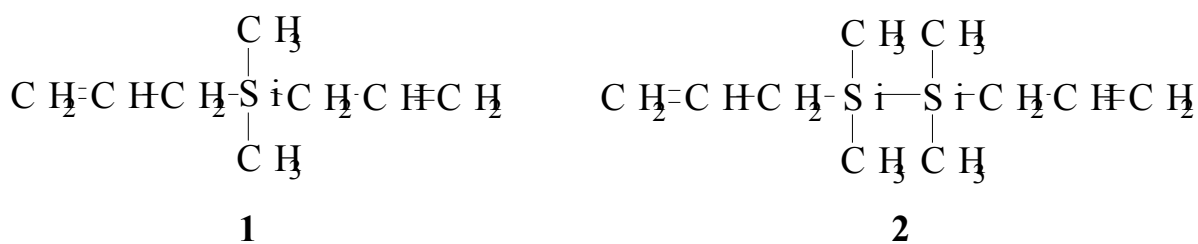
В связи с этим следует отметить, что в случае γ -эффекта Мироновым в 1952 г. было высказано предположение [92], что атом кремния и функциональная группа в γ -положении сильно сближаются, что может привести к установлению координационной связи между атомами 1 и 4. Этот случай внутримолекулярного комплексообразования можно рассматривать, хотя и с некоторыми ого-

ворками, как вариант $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения, осуществляющегося в обход двух метиленовых групп.

Наличие специфического влияния атома кремния на двойную связь в аллильных кремнийорганических производных отмечено также в работах [93-98]. При этом природа данного явления авторами либо не обсуждается, либо рассматривается как проявление исключительно сверхсопряжения. Вместе с тем, в работе [96] на основе фотоэлектронных спектров сделан вывод о стабилизации в триметилаллилсилане конформера со сближенными атомом кремния и двойной связью, что характерно скорее для гомо- (как разновидности внутримолекулярного комплексообразования), чем для сверхсопряжения.

Эти данные, а также все вышесказанное указывают на необходимость более детального изучения природы и механизма взаимодействия атома кремния с находящейся или находящимися относительно него в β -положении изолированными двойными связями.

Ниже излагаются результаты исследования впервые нами синтезированных диаллильных производных кремния: диметилдиаллилсилана (**1**) и тетраметилдиаллилдисилана (**2**):



ЯМР-, ИК-, рамановские, УФ- и спектры флуоресценции которых сравниваются со спектрами тетраметилсилана (ТМС), гексаметилдисилана (ГМДС), а также 1,5-гексадиена (ГД).

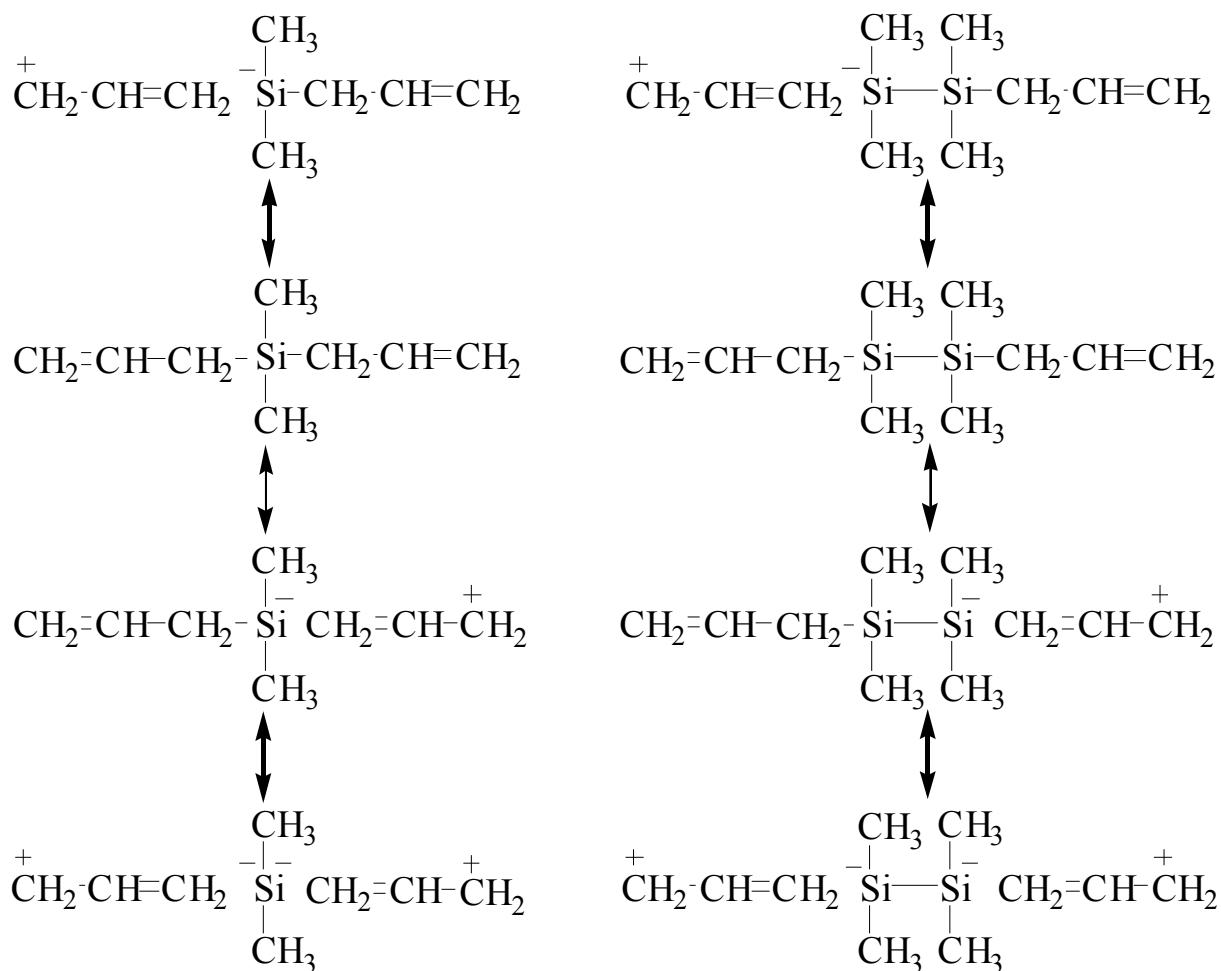
Из приведенных в табл. 2 величин химических сдвигов в ^{13}C -ЯМР-спектрах исследуемых соединений видно, что при переходе от ТМС к **1** и от ГМДС к **2** в ^{13}C -ЯМР-спектрах наблюдается сдвиг сигналов Si-CH₃-групп в область сильного поля ($\sigma^{13}\text{C} = 0.00$ и -3.26 , -1.67 и -4.55 м.д., соответственно). При этом одновременно замечен сдвиг в слабое поле сигналов от углеродов винильной

группы (β - и γ -атомы) по сравнению с таковыми для близкого углеродного аналога – ГД ($\Delta\sigma^{13}\text{C}_\beta = 0.92$ и 1.39 , $\Delta\sigma^{13}\text{C}_\gamma = 1.19$ и 1.57 , соответственно).

В целом, принимая во внимание эти изменения в положении сигналов атомов углерода метильных групп, несвязанных непосредственно химическими связями с аллильными фрагментами, и учитывая наличие линейной корреляции между величинами химических сдвигов в ^{13}C -ЯМР-спектрах и зарядами на соответствующих атомах углерода [99], можно сделать вывод о частичном переносе электронной плотности с двойных связей аллильных групп в валентную оболочку атома кремния. Рассматриваемый экспериментальный факт не соответствует (см. Введение) направлению действия индуктивного эффекта и прямого сверхсопряжения, в соответствии с которыми положительный заряд на кремнии должен возрастать.

При попытке объяснения экспериментальных данных на основе эффекта обратного сверхсопряжения необходимо допустить, что дополнительная делокализация электронной плотности с двойных связей аллильных групп: 1) осуществляется через разрыхляющие σ^* -орбитали связей $\text{Si-C}_{\text{Алл}}$, 2) не затрагивает при этом вакантные 3d-орбитали кремния, поскольку последние, фактически, никакого участия в образовании σ -связей не принимают и 3) превосходит суммарное влияние индуктивного эффекта и прямого сверхсопряжения.

Это предположение априори выглядит неестественным, ибо означает превосходство в волновой функции исследуемых молекул **1** и **2** резонансных канонических структур с отрицательным, а не положительным зарядом на атоме кремния:



что не согласуется с меньшей электроотрицательностью кремния по сравнению с углеродом [2, 3] и противоречит экспериментально подтвержденному [34] выводу о том, что R_3SiCH_2 -группа по отношению к π -системе является, в первую очередь, ярковыраженным электронодонорным, а не акцепторным заместителем.

Более логично допустить, что перенос заряда с двойных связей на кремний в **1** и **2** происходит, в основном, в результате непосредственного перекрывания прямо через пространство 3d-орбиталей атома кремния с π -связями аллильных групп, находящимися в β -положении относительно кремния, т.е. осуществляется по механизму $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения:

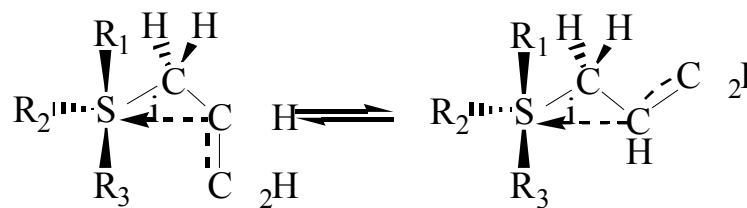


Схема 1.

При этом из геометрических соображений естественно допустить, что сильнее всего 3d-орбитали кремния взаимодействуют с p_π -орбиталью β -углеродного атома, причем это взаимодействие хотя и замедляет, но не исключает цис-транс-конформационные переходы в аллильных производных кремния, наличие которых установлено экспериментально [100] и которые, вероятно, сопровождаются плавной сменой типа перекрывания p_π - и d-орбиталей:

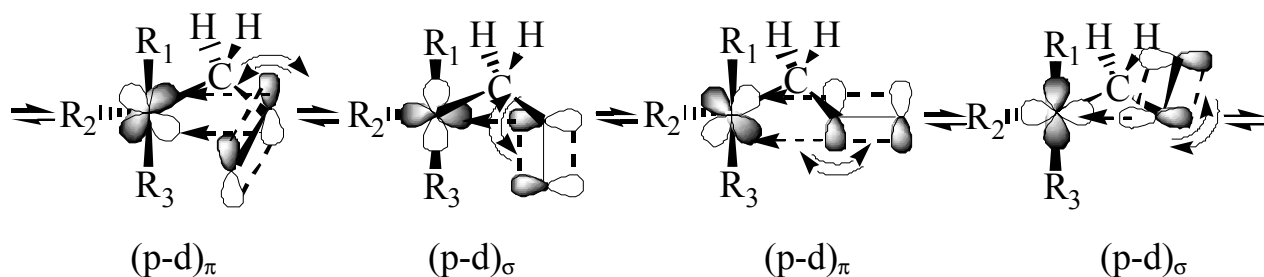


Схема 2.

Учитывая, что, как и при образовании ковалентных связей, σ -перекрывание, скорее всего, будет более полным и, следовательно, ему должно соответствовать более интенсивное вторичное β -связывание, приходим к выводу, что более стабильным должен быть конформер, соответствующий $(p-d)_\sigma$ -гомо-сопряжению, при котором σ -Si-CH₂-связь и p_π -атомные орбитали двойной связи лежат в одной плоскости, ортогональной к плоскости, задаваемой атомами фрагмента: -CH=CH₂. Это заключение аналогично выводу, вытекающему из сверхсопряжения [12], и соответствует экспериментальным фактам [101].

Убедительным подтверждением наличия в аллильных кремнийорганических соединениях с замкнутыми оболочками донорно-акцепторного β -взаимодействия кремния с β - π -системой (схемы 1, 2), в котором кремний проявляет акцепторные свойства, являются также данные о химических сдвигах сигналов в

^{29}Si -ЯМР-спектрах (табл. 2), поскольку при переходе от перметильных к бис-аллильным производным кремния наблюдается сдвиг ^{29}Si -сигнала в сильное поле. Этот факт говорит о повышенной электронной плотности на атоме кремния в аллильных производных по сравнению с перметильными, что, с учетом данных о ^{29}Si -ЯМР-сигналах для других алкилсиланов [4, 102], свидетельствует не только о полной компенсации благодаря донорно-акцепторному β -взаимодействию убыли электронной плотности на атоме кремния, ожидаемой вследствие сверхсопряжения и индуктивного влияния аллильных групп, которые должны были бы совместно привести, как показано выше, к сдвигу обсуждаемого сигнала в слабое поле (например, химический сдвиг ^{29}Si -ЯМР-сигнала для диметилдиэтилсилана составляет $\sigma = +5.2$ м.д.), но и о превалировании $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения над суммарным эффектом от сверхсопряжения и индуктивного влияния.

Дополнительную информацию о силе и характере обсуждаемого донорно-акцепторного β -взаимодействия принесло исследование ИК- и Раман-спектров рассматриваемых соединений. Первичные данные о частотах некоторых колебаний представлены в табл. 3 и на рис. 1.

Наличие значительного сдвига валентных колебаний двойной связи в сторону низких частот (на $15\text{--}16\text{ см}^{-1}$ по данным ИК- и на $12\text{--}13\text{ см}^{-1}$ согласно рамановской спектроскопии (табл. 3)) при переходе от 1,5-гексадиена к аллильным кремнийорганическим производным **1** и **2** свидетельствует о существенном снижении электронной плотности на двойных связях (в первую очередь, на π -орбиталях) аллильных групп. Для сравнения и качественной оценки силы эффекта отметим, что при переходе от несопряженных (ГД) к классическим π -сопряженным (1,3-бутадиен) двойным связям сдвиг частот валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ -связей составляет около 50 см^{-1} , что примерно всего лишь в 3-4 раза превышает обсуждаемый сдвиг в аллильных производных кремния.

Ранее аналогичные сдвиги характеристических частот двойной связи в β -, γ - и δ -алкенилсиланах наблюдались Егоровым [86, 103]. Казалось бы, они могут быть обусловлены заменой атома углерода на более тяжелый атом кремния за счет кинематической связи. Однако подобное предположение неверно, поскольку

ку в хлораллиле, т.е. при замене атома углерода еще более тяжелым атомом хлора, сдвиг характеристической частоты двойной связи составляет всего лишь $1-2\text{ см}^{-1}$ как в ИК-, так и в Раман-спектрах [104].

Сравнительная оценка степени деполяризации полосы 1640 см^{-1} для ГД и 1628 см^{-1} для **1** в спектрах рамановского рассеяния (рис. 1) показала ее возрастание при переходе от ГД к **1**, что свидетельствует о большей анизотропии поляризуемости молекулы **1** вследствие наличия у нее вытянутой и пространственно более обширной системы сопряжения.

Особенностью **1** и **2** является полное отсутствие каких-либо хромофорных групп, поглощающих в области длин волн с $\lambda > 200\text{ нм}$. Однако в спектрах возбуждения флуоресценции в области 260 нм (**1**) и 286 нм (**2**) четко фиксируются малоинтенсивные бесструктурные полосы переноса заряда (рис. 2). Отнесение наблюдаемых полос проведено по принципу исключения, т.к. последние, естественно, не могут быть полосами синглет-синглетного $\pi-\pi^*$ -перехода, но также не могут являться и полосами синглет-триплетного перехода, поскольку, во-первых, трудно допустить, чтобы в случае **1** и **2** последний по энергии был бы выше синглет-триплетного перехода в этилене (который, напомним, в парах этилена находится в области $27000-29000\text{ см}^{-1}$ ($340-370\text{ нм}$)) [105]).

Во-вторых, экспериментально полосы возбуждения флуоресценции регистрируются по факту появления люминесценции, при этом маловероятно, чтобы в качестве таковой в рассматриваемом случае выступала не флуоресценция, а фосфоресценция, т.к. последняя в растворах, как правило, не наблюдается по причине долгоживучести метастабильного триплетного состояния и связанной с этим высокой вероятностью темного тушения.

Факт обнаружения полос переноса заряда сам по себе является четким индикатором, в данном случае, внутримолекулярного комплексообразования вследствие β -донорно-акцепторного взаимодействия между аллильной двойной связью и атомом кремния с переносом заряда с аллильных π -связей (учитывая вышеприведенные ЯМР- и ИК-данные) на $3d$ -орбитали (принимая во внимание вышеприведенное обсуждение) атома кремния.

Экспериментальная демонстрация комплексообразующего характера взаимодействия атома кремния с β - π -системой принципиально не совместима с идеологией и основными понятиями сверхсопряжения. Следовательно, существование внутримолекулярного комплекса - это еще один и, вероятно, самый весомый аргумент в пользу того, что перенос заряда с двойной связи аллильной группы на атом кремния нельзя объяснить лишь проявлением обратного сверхсопряжения.

Таким образом, попытки интерпретации “ β -эффекта кремния” в аллильных производных исключительно с позиций сверхсопряжения выглядят несостоятельными. Впрочем, этого и следовало ожидать, учитывая результаты [54, 55], поскольку замкнутый, нерадикальный характер валентной оболочки у **1** и **2** в целом и донорная, неакцепторная природа двойной аллильной связи в частности, неизбежно должны были привести к снижению вклада сверхсопряжения и, наоборот, к усилению составляющей $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения в этих соединениях по сравнению с радикальными аналогами.

2.2. (d-d)-Сопряжение и понятие о “квазисопряжении” в тетраметилдиаллилдициклосилане.

Батохромный сдвиг в 26 нм, наблюдаемый при переходе от **1** к **2**, свидетельствует об относительно более глубокой делокализации π -электронной плотности в **2** по сравнению с **1**. Из сопоставления структур молекул **1** и **2** видно, что образование более обширной системы сопряжения в **2** возможно лишь в результате взаимного перекрывания 3d-орбиталей двух атомов кремния, связанных друг с другом в **2** ковалентной связью, что, в свою очередь, с учетом $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения (схемы 1 и 2) позволяет говорить о существовании некоей единой системы “квазисопряжения” (т.е. “почтисопряжения”), охватывающей целиком молекулу **2**.

В отличие от классического сопряжения, формирование единой системы квазисопряжения (вклад в которую вносят π -связи аллильных групп, $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжение этих связей с кремнием и (d-d)-сопряжения атомов кремния

между собой), как правило, в нейтральных молекулах не способно полностью заморозить степени свободы внутреннего вращения:

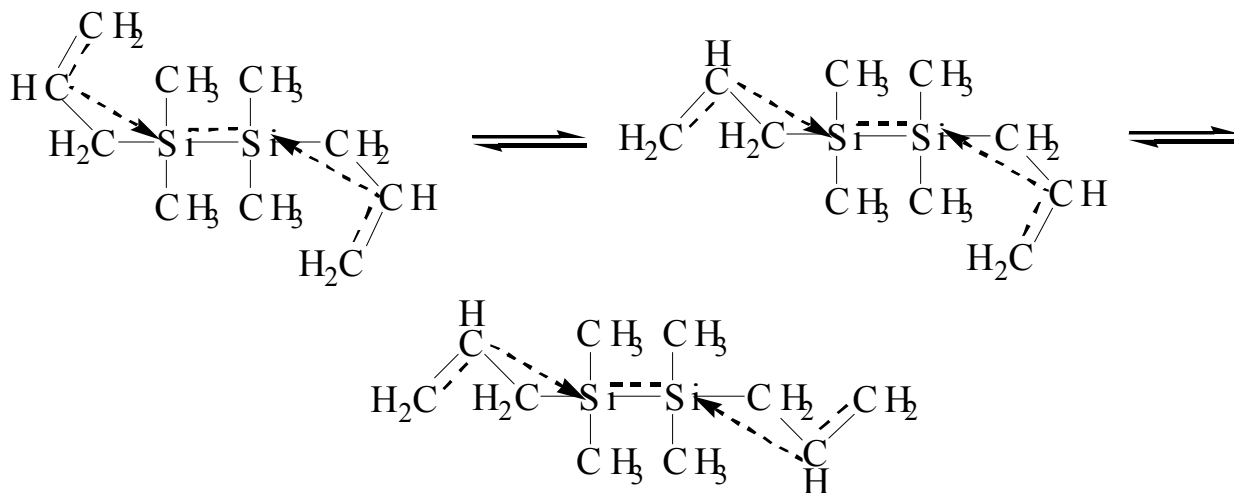


Схема 3.

Штриховая линия между атомами кремния и аналогичные стрелки на схеме 3, с одной стороны, указывают наиболее значимые “неклассические” пути делокализации электронной плотности в нейтральных аллильных производных кремния, т.е. предлагают способ модернизации классических структурных формул с их локализованными σ - и π -связями для более адекватного отображения реальной электронной структуры молекул, используя при этом графический язык самих структурных формул. При этом стрелки подчеркивают донорно-акцепторный характер $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения и указывают на направления локальных смещений электронной плотности при ее делокализации по механизму $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения.

С другой стороны, как будет показано ниже, при переходе к дилитиевым диаллильным производным кремния в апротонных сольватирующих средах (т.е. при переходе к диаллильным дианионам моно- и дисилана) система “квази-сопряжения”, вероятно, теряет приставку “квази” и становится “нормальной” системой сопряжения для делокализации избыточного отрицательного заряда, который, образно выражаясь, подобно потокам жидкости устремляется в эти “штриховые промоины”, расширяя последние до размеров нормального “русла”. При этом может произойти кардинальная перестройка электронной

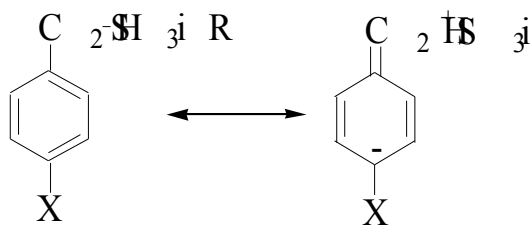
структуры молекул, связанная с полным или частичным переходом последних в парамагнитное триплетное состояние.

2.3. (p-d) π,σ -Гомосопряжение в бензильных производных кремния.

По-видимому, впервые возможность специфического электронного взаимодействия в молекулах бензилсиланов была отмечена в статье [106] и монографии [107]. Исследование УФ-спектров поглощения показало, что во всех случаях, при переходе от п-замещенных толуолов к п-замещенным бензилсиланам, наблюдается значительно больший батохромный сдвиг наиболее длинноволновой бензольной 1L_b - полосы, чем при переходе к п-замещенным фенилсиланам (табл. 4).

Авторы [52] установили наличие возрастающего батохромного сдвига в УФ-спектрах при переходе от толуола к триметилсилану и, далее, к триметилбензилсилану. Однако предложенная ими трактовка эффекта как “расширенного” сверхсопряжения, как уже упоминалось выше, была подвергнута справедливой критике [53]. Позднее в работах [108] и [32] были подтверждены первичные спектральные данные [52], интерпретация которых в этих статьях была дана с точки зрения “стандартного” сверхсопряжения.

В этой связи следует обратить внимание на результаты ЯМР-исследования п-замещенных бензильных производных кремния. По мнению авторов [109], сверхсопряжение должно усиливаться с ростом электроноакцепторных свойств заместителя X ($\text{MeO} < \text{Me} < \text{H} < \text{CN}$):



Вместе с усилением сверхсопряжения должен расти порядок связи между ипсо- и бензильным углеродами, а между бензильным углеродом и атомом кремния - снижаться. Одновременно с изменением порядка связей должны происходить антибатные изменения в длинах этих связей. В свою очередь, по

мере уменьшения длины $C_{\text{ипсо}}\text{-CH}_2$ -связи должна расти константа $^{13}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$ -расщепления и, наоборот, с удлинением $\text{CH}_2\text{-Si}$ -связи константа $^{13}\text{C}\text{-}^{29}\text{Si}$ -расщепления должна падать.

Авторы [109] полагают, что наблюдаемые изменения констант расщепления (табл. 5) вполне соответствуют их ожиданиям. Однако нетрудно заметить, что, вопреки их предсказаниям, обе константы расщепления меняются не антибатно, а симбатно: их величины одновременно снижаются с ростом электроотрицательности заместителя X.

Кроме того, со сверхсопряжением не согласуются экспериментальные данные работы [110], в которой из отрицательных относительно ТМС значений химических сдвигов сигналов углеродов $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -группы в ^{13}C -ЯМР-спектрах бензилсиланов был сделан вывод о частичном переносе электронной плотности с ароматического ядра на вакантные 3d-орбитали кремния.

Подытоживая все вышеизложенное в этой статье, можно утверждать, что в литературе, посвященной исследованию нейтральных бензильных производных кремния, наличие в последних взаимодействия между ароматическим бензильным ядром и валентной оболочкой атома кремния - не вызывает сомнений. В то же время существует ряд противоречивых моментов, необъяснимых адекватным образом в узких рамках представлений о сверхсопряжении. Особенно это касается вопросов переноса заряда с ароматического ядра на вакантные 3d-орбитали элемента.

С целью исследования механизма обсуждаемого “β-эффекта кремния” и его влияния на молекулярную структуру в низкомолекулярных бензилсиланах, а также желая понять природу локального кинетического “ужесточения” полимерной цепи в силбензилиденовых кремнийорганических полиэфирах [79], нами было проведено детальное спектроскопическое изучение низкомолекулярных аналогов силариленового и силбензилиденового фрагментов основной полимерной цепи.

На рис. 3 приведены длинноволновые области УФ-спектров поглощения (в коэффициентах Эйнштейна) впервые нами синтезированных - 1,3-диметил-1,3-дифенил-1,3-бис-(4-толил)-дисилоксана (**3**) (схема 4, I: $R_1=R_2=\text{CH}_3$) и 1,3-ди-

метил-1,3-дифенил-1,3-бис-(4-толилметил)-дисилоксана (**4**) (схема 5, II: $R_1=R_2=CH_3$). Отметим, что исследование вместо первичных спектров поглощения рассчитанных на их основе спектров микрохарактеристик (коэффициентов Эйнштейна), учитывающих влияние параметров среды, в данном случае, принципиального значения не имеет, но, на наш взгляд, выглядит более корректным.

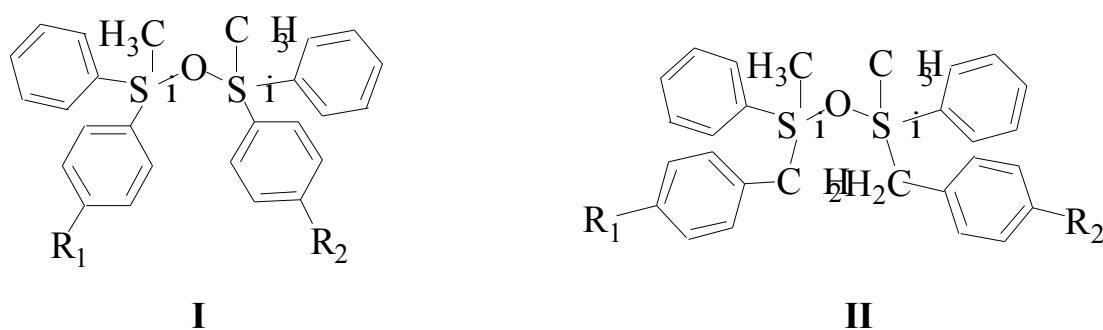


Схема 4.

Спектры **3** и **4** (рис. 3) представлены, в основном, ароматическими 1L_b -полосами. При этом, в полном соответствии с экспериментальными результатами работы [52], при переходе от **3** к **4** наблюдается весьма значительный (порядка 30 нм) батохромный сдвиг пиков тонкой структуры 1L_b -полосы, обусловленный введением метиленовой группы в связь Si-Ph. Тем не менее, учитывая существующую предысторию вопроса, следует признать, что факта регистрации в спектрах соединений **3** и **4** даже столь заметного батохромного сдвига 1L_b -полосы самого по себе еще недостаточно для доказательства реальности и эффективности в кремнийорганическом соединении **4** (p-d) $_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения 3d-орбиталей атомов кремния с ароматическими ядрами бензильных групп.

Однако в отличие от зарегистрированных и исследованных в [52, 106, 107] электронных переходов в триметилфенилсилане и в триметилбензилсилане, в УФ-спектрах **3** и **4** наряду с 1L_b -полосами присутствуют дополнительные, еще менее интенсивные (с молярным коэффициентом экстинкции $\epsilon \sim 1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), но более длинноволновые полосы с максимумами поглощения при $\lambda_{\max} \approx 282 \text{ нм}$ ($\nu \approx 35460$, **3**) и $\lambda_{\max} \approx 315 \text{ нм}$ ($\nu \approx 31750 \text{ см}^{-1}$, **4**). На рис. 3 эти полосы помечены звездочкой *. Их наличие подтверждает рис. 4, на котором приведены

как спектры флуоресценции, так и спектры возбуждения флуоресценции соединений **3** и **4**.

Среднее время жизни возбужденных состояний молекул **3** и **4**, соответствующих обсуждаемым электронным переходам (рис. 3 и 4), составляет около 2 нс, что с высокой степенью достоверности позволяет отнести рассматриваемые полосы к синглет-синглетным переходам. С другой стороны, по положению и отсутствию колебательной структуры, а также крайне низкой интенсивности, обнаруженные полосы не могут быть отнесены к разрешенным оптическим переходам π - π^* -типа в ароматических кольцах. Кроме того, напомним, что частота запрещенного синглет-триплетного перехода в парах бензола составляет 29500 см^{-1} (339 нм) [105] и вряд ли будет выше, а длина волны, соответственно, ниже в молекулах **3** и **4**.

Таким образом, скорее всего, также как и в диаллильных производных кремния, природа длинноволновых полос в **3** и **4** обусловлена внутримолекулярным переносом заряда. О допустимости и корректности подобной трактовки свидетельствует наличие четырех “классических” признаков, свойственных полосам переноса заряда [111, 112]: во-первых, низкий коэффициент экстинкции; во-вторых, полное отсутствие у обсуждаемых полос (в отличие, например, от той же 1L_b -полосы бензольного ядра) заметных намеков на какую-либо тонкую структуру; в-третьих, наличие батохромных сдвигов (≈ 3 нм) максимумов рассматриваемых полос при переходе от менее полярного растворителя (н-гексан), к более полярному (диоксан); в-четвертых, падение (более чем в пять раз) пиковой интенсивности полос при замене апротонного растворителя (н-гексана) на метиловый спирт.

В принципе, принимая во внимание структуру исследуемых молекул, в **3** возможны следующие типы внутримолекулярного переноса заряда: это или частичный перенос неподеленных электронных пар кислорода, или перенос доли π -электронной плотности с ароматических ядер на вакантные 3d-орбитали атомов кремния, или перенос заряда с одних фенильных колец на другие. В **4** ситуация несколько сложнее, поскольку необходимо учитывать различие фенильных и бензильных ядер. Однако, если допустить, что в **4** перенос заряда осуще-

ствляется без участия бензильных групп, то, с учетом $(p-d)_\pi$ -сопряжения атомов кремния с кислородом и фенильными кольцами и разного количества последних в **3** и **4**, батохромный сдвиг должен был бы наблюдаться при переходе от **4** к **3**, а не наоборот.

Кроме того, принимая во внимание, что аналогичный, хотя и менее значительный батохромный сдвиг 1L_b -полосы наблюдается при переходе от фенилсиланов к бензилсиланам [52], в которых кислорода вообще нет, а также сравнивая характеристики и проводя аналогию между полосами переноса заряда в **3** и **4** с полосами переноса заряда в **1** и **2**, учитывая при этом как вышеупомянутые литературные данные [110], говорящие о частичном переносе в бензилсиланах электронной плотности с ароматического ядра на вакантные 3d-орбитали кремния, так и ^{29}Si -ЯМР-спектры **3** и **4** (рис. 5), также свидетельствующие о переносе в **3** и **4** электронной плотности с ароматических ядер на 3d-орбитали атомов кремния, следует признать, что наблюдаемые длинноволновые полосы в спектрах люминесценции соединений **3** и **4**, в основном, обусловлены переносом заряда с ароматических ядер фенильных и бензильных заместителей на вакантные 3d-орбитали атомов кремния. Коллективный характер полос переноса заряда уже сам по себе косвенно указывает на существование неких делокализованных молекулярных орбиталей.

Таким образом, хотя природа полос переноса заряда в **3** и **4** более сложна, чем в **1** и **2**, тем не менее, их поведение нельзя объяснить без допущения о существовании в **4** донорно-акцепторного взаимодействия бензильных ядер с атомами кремния. При этом в **4** большую роль в переносе заряда с бензильных ядер на атомы кремния по геометрическим причинам, вероятно, в первую очередь играет взаимодействие атомов кремния с ипсо-атомами данных ядер. В целом, наличие полос переноса заряда по тем же причинам, что и в случае диаллильных производных кремния, нельзя объяснить ни прямым, ни обратным сверхсопряжением.

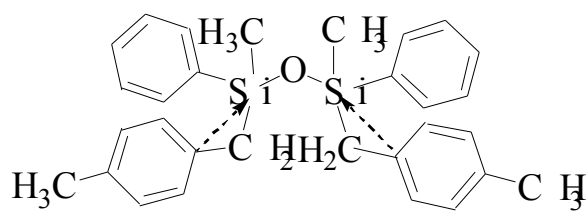
Сдвиг ^{29}Si -сигнала в область сильного поля (около 6 м.д.) при переходе от **3** к **4** свидетельствует о большем отрицательном заряде на атомах кремния в последнем случае. Величина избыточного заряда вполне достаточна для того, что-

бы компенсировать в **4** потерю $(p-d)_{\pi}$ -сопряжения и даже привести к отрицательному, по сравнению с ТМС, значению химического сдвига кремния. Это говорит о более интенсивном взаимодействии в **4** атомов кремния с бензильными, чем в **3** и **4** с фенильными ядрами.

С этой точки зрения (по аналогии с вышеупомянутым сопоставлением констант диссоциации п-триметилсилилбензойной и п-третбутилбензойной кислот [18, 19], показавшим наличие $(p-d)_{\pi}$ -сопряжения атома кремния с ароматическим ядром), в случае наличия в **4** значительного $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения атомов кремния с бензильными ядрами, превышающего эффект $(p-d)_{\pi}$ -сопряжения атомов кремния с фенильными ядрами в **3**, интересно было сравнить между собой константы диссоциации 1,3-диметил-1,3-дифенил-1,3-бис-(п-карбоксифенил)-дисилоксана (**5**) (схема 4, I: $R_1=R_2=COOH$) и 1,3-диметил-1,3-дифенил-1,3-бис-(п-карбокситолил)-дисилоксана (**6**) (схема 4, II: $R_1=R_2=COOH$).

Результаты сравнения превзошли самые смелые ожидания: измерения электропроводности кремнийорганических карбоновых дикислот **5** и **6** в гексаметаполе при комнатной температуре показали, что дикислота **6** примерно в 1.7 раза диссоциирует сильнее, чем дикислота **5**. Это говорит о том, что β -взаимодействие атомов кремния с бензильными ядрами в **4** и **6** по силе влияния на структурные параметры молекулы действительно превосходит эффект $(p-d)_{\pi}$ -сопряжения атомов кремния с фенильными ядрами в **3** и **5**. Этот факт можно рассматривать как “чисто химическое”, хотя и косвенное, но весьма убедительное подтверждение наличия $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения атомов кремния с бензильными ядрами в **4** и **6**.

Подводя итог всему вышеизложенному, представляется, что, при выборе в **4** и родственных ему соединениях наиболее реального и наиболее эффективного механизма взаимодействия атома кремния с ароматическим ядром бензильного заместителя, в сравнении со сверхсопряжением предпочтение следует отдать $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжению:



4

Схема 5.

2.4. (d-d)-Гомосопряжение в дисилоксанах.

Величина батохромного сдвига (около 33 нм) максимума полосы переноса заряда, вызванного введением метиленовых групп в две связи Si-Ph при переходе от **3** к **4**, говорит о существенно большей пространственной делокализации электронной плотности граничных молекулярных орбиталей в **4** по сравнению с **3**, что эквивалентно более делокализованному характеру самих граничных орбиталей в **4**. Заметим, что рассматриваемый батохромный сдвиг значительно превышает таковой при встраивании метиленовой группы в связь Si-Ph в моносиланах (табл. 4) и превосходит ранее отмеченный батохромный сдвиг при переходе от **1** к **2**, обусловленный (d-d)-сопряжением атомов кремния.

Все это, по-видимому, говорит о невозможности объяснить величину обсуждаемого спектрального эффекта одной лишь “заменой” (p-d)_π-сопряжения двух фенильных групп в **3** на (p-d)_{π,σ}-гомосопряжение двух бензильных групп в **4**, поскольку аналогичная модификация структуры моносиланов приводит к значительно меньшему батохромному сдвигу. Кроме того, рассматриваемый батохромный сдвиг как таковой нельзя объяснить и сверхсопряжением, поскольку как самим полосам переноса заряда, так и, естественно, их характеристикам нет места в узких рамках представлений, порождаемых сверхсопряжением.

В то же время, возможность (d-d)-гомосопряжения в **4** между атомами кремния, ковалентно связанными с одним и тем же атомом кислорода, в свете всего вышесказанного представляется настолько естественной, что ею пренебрегать просто нельзя. Да и логика развития работы требует признать, что если атом кремния способен влиять через пространство на β-π-систему, то он должен быть способен оказывать аналогичное воздействие и на другой атом кремния,

находящийся в β -положении относительно первого. Естественно, это влияние взаимно и его роль будет усиливаться с ростом цепочки (d-d)-гомоспрягаемых атомов элемента, что, в конечном итоге, в макромолекулах должно привести к расщеплению и объединению отдельных гомоспрягаемых d-орбиталей в молекулярную d-орбитальную зону.

Таким образом, так же, как батохромный сдвиг полосы переноса заряда при переходе от **1** к **2** указывает на наличие (d-d)-сопряжения в **2**, аналогичный спектральный эффект, наблюдаемый при переходе от **3** к **4**, свидетельствует о существовании в **4** наряду с (p-d) $_{\pi,\sigma}$ - еще и (d-d)-гомосопряжения атомов кремния между собой, что, в свою очередь, означает формирование в **4** единой системы гомосопряжения, а в **3** создание опорного стержневого элемента, необходимого для образования единой системы квазисопряжения. Схематично зоны гомосопряжения в фенильных и бензильных производных кремния **3** и **4** можно изобразить следующим образом:

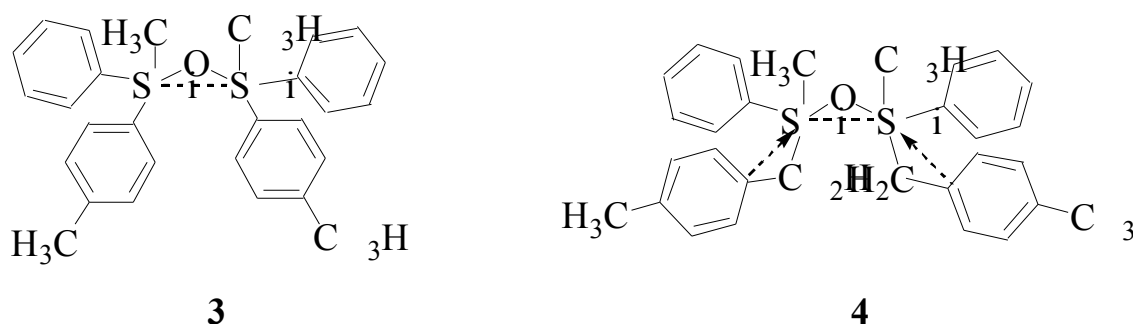


Схема 6.

Именно (d-d)-гомосопряжение в **3** и **4** аналогично (d-d)-сопряжению в **2** (схема 3) способно усилить взаимодействие и объединить области (p-d) $_{\pi}$ -сопряжения атомов кремния, соответственно, с кислородом и фенильными ядрами, а также области (p-d) $_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения атомов кремния с бензильными ядрами в “левой” и “правой” половинах молекул **3** и **4** и, в конечном итоге, привести к формированию в **3** и **4** единых систем квазисопряжения, охватывающих центральные части молекул **3** и **4** (схема 7). Кроме того, определенный, но не доминирующий вклад в формирование единых систем квазисопряжения могут вно-

сильно также эффекты сверхсопряжения, однако этот вопрос выходит за рамки данной статьи и в схеме 7 своего отражения не нашел.

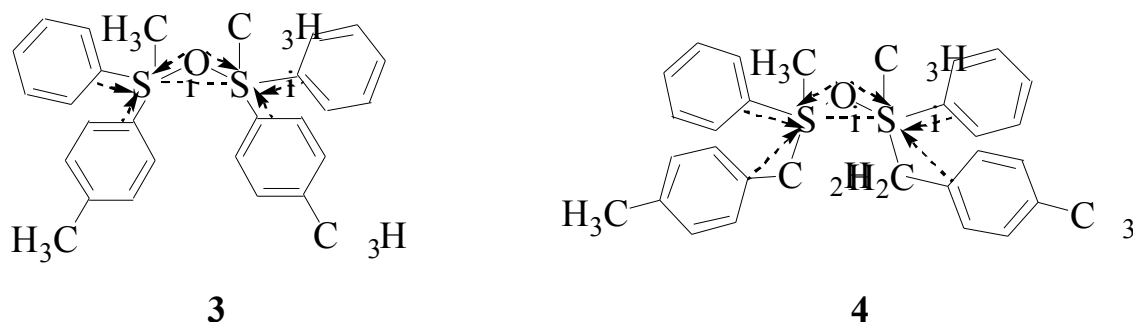


Схема 7.

Штриховые линии и стрелки на схеме 7, как и аналогичные объекты на схеме 3, предлагают способ модернизации классических структурных формул для более адекватного отображения реальной электронной структуры молекул **3** и **4**. Качественно они передают графическими средствами наличие в **3** и **4** общих зон квазисопряжения, причем стрелки указывают направления локальных смещений электронной плотности при ее делокализации по механизмам (p-d)_π-сопряжения и (p-d)_{π,σ}-гомосопряжения.

2.5. Единая система квазисопряжения и парамагнетизм кремнийорганических карбоновых дикислот и их солей в полярных средах.

Дополнительные аргументы, подтверждающие наличие в **3** и, особенно, в **4** (схема 7) единых систем квазисопряжения нами были получены при попытке охарактеризовать и подтвердить с помощью ¹H-, ¹³C- и ²⁹Si-ЯМР-спектроскопии структуру промежуточных и конечных продуктов, синтезированных нами в ходе выполнения работы.

Так, например, оказалось, что в ¹H-, ¹³C- и ²⁹Si-ЯМР-спектрах ряда кремнийорганических карбоновых дикислот (схема 8, **III**: R₁, R₂ = CH₃, C₂H₅, C₆H₅) в дейтеропиридине и их калиевых солей в дейтрированных: диметилформамиде, диметилсульфоксиде и воде или совсем отсутствуют, или сильно уширены со значительной потерей пиковой интенсивности все ожидаемые ЯМР-сигналы. Интересно, что в некоторых случаях, в частности, для дикислоты **6** нам вообще

не удалось экспериментально зарегистрировать никаких ЯМР-спектров исследуемого вещества, даже при концентрациях последнего порядка 1 М.

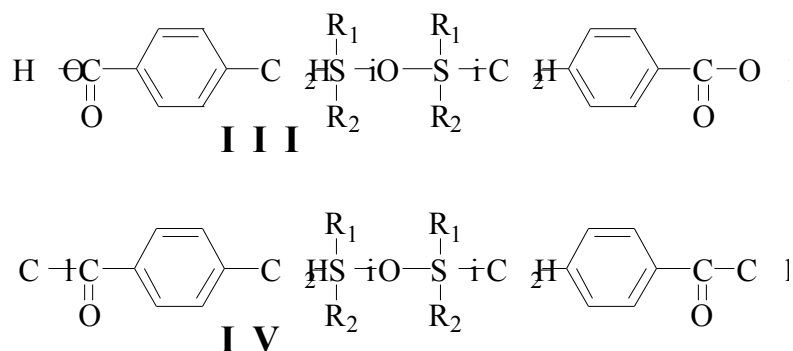


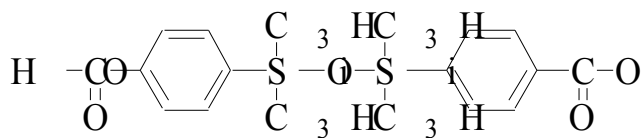
Схема 8.

При этом следует отметить, что никакой мутности, опалесценции или характерного для растворов коллоидов светорассеяния не наблюдалось. Предположение о том, что изучаемые вещества просто выпадают на стенки ампул, не подтвердилось, поскольку плазменный масс-спектрометр PLASMOQUAD-3, анализирующий водные растворы калиевых солей кремнийорганических дикислот, никаких аномалий в составе или количестве растворенных веществ не обнаружил.

Более того, ЯМР-спектры хлорангидридов (рис. 6), полученных, и это следует специально подчеркнуть, непосредственно из “аномальных” дикислот, никаких особенностей не проявляют и полностью соответствуют структурам **II** (схема 4, $R_1 = R_2 = \text{COCl}$) и **IV** (схема 8: $R_1, R_2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$).

Кроме того, наличие в обсуждаемых дикислотах соответствующих кремниевых фрагментов подтверждается ИК-спектрами (рис. 7), твердотельными ^{13}C -ЯМР-спектрами (рис. 8), а также всем комплексом специфических свойств модифицированных полиэфиров, синтезированных на основе хлорангидридов, полученных из данных кремнийорганических дикислот.

С целью лучшего понимания обнаруженного парадоксального феномена нами была синтезирована в качестве эталона сравнения уже известная и хорошо охарактеризованная в литературе [113] дикислота **7**:



7

Химические сдвиги сигналов в ^1H -ЯМР-спектре нами синтезированной кремнийорганической дикислоты в диметилсульфоксиде идеально соответствуют структуре **7** (рис. 9), а температура плавления на 1-2 °С выше приведенной в литературе [113].

Однако при стехиометрическом титровании полученной дикислоты **7** водным раствором КОН пиковая интенсивность сигналов ее ^1H -ЯМР-спектра упала относительно внутреннего стандарта (гексаметилфосфортриамида) примерно на 30% (рис. 10). Это говорит о том, что уширение линий в ЯМР-спектрах является общим свойством калиевых солей всех исследуемых нами кремнийорганических карбоновых дикислот, в том числе, и дикислоты **7**, правда, проявляющимся в разной степени. Тем не менее, общность феномена свидетельствует о единой природе предпосылок, лежащих в его основе и обусловленных близким строением исследуемых веществ.

Как известно [114], в рамках теории возмущений, когда традиционно в качестве нулевого приближения пренебрегают всеми вне- и внутримолекулярными магнитными полями по причине крайней слабости магнитных взаимодействий, основой интерпретации химического сдвига служит формула Рамзея:

$$s_{zz} = \frac{e^2}{2mc^2} \langle 0 | \frac{x^2 + y^2}{r^3} | 0 \rangle - \left(\frac{eh}{2mc} \right)^2 \sum_n \left\{ \frac{\langle 0 | L_z | n \rangle \langle n | \frac{2L_z}{r^3} | 0 \rangle}{E_n - E_0} + \frac{\langle 0 | \frac{2L_z}{r^3} | n \rangle \langle n | L_z | 0 \rangle}{E_n - E_0} \right\}$$

которая применима для любой молекулы с заполненной оболочкой (другие компоненты σ_{xx} и σ_{yy} тензора σ определяются аналогичными уравнениями), а констант ядерных спин-спиновых взаимодействий следующее выражение:

$$J = - \left(\frac{8p}{3} g\beta g_N \beta_N \right)^2 \sum_n \frac{\langle 0 | S_{zA} | n \rangle \langle n | S_{zB} | 0 \rangle + \langle 0 | S_{zB} | n \rangle \langle n | S_{zA} | 0 \rangle}{E_n - E_0}$$

Из вышеприведенных формул видно, что для учета магнитных взаимодействий и для симуляции ЯМР-спектра в рамках теории возмущений к волновой

функции основного синглетного состояния молекулы $|0\rangle$ необходимо добавить примесь волновых функций возбужденных состояний $|n\rangle$. При этом парциальный вклад от каждого виртуального возбужденного молекулярного состояния $|n\rangle$ в химический сдвиг и константы ядерных спин-спиновых расщеплений в первом порядке теории возмущений будет определяться оператором орбитального углового момента L_z и оператором “плотности спинового углового момента” S_z двух электронов n -го уровня, но, в первую очередь, разностью энергий n -го E_n и основного E_0 состояний. Следовательно, наиболее важные поправки чаще всего обусловлены самым нижним из возбужденных молекулярных уровней, каковым является первое триплетное состояние молекулы T_1 .

Однако, если T_1 является термически достижимым триплетным состоянием, то возможен не виртуальный, а реальный переход молекулы в парамагнитное состояние, что должно сопровождаться редукцией волновой функции молекулы, которая приведет к резкому и большому изменению химических сдвигов, констант ядерных спин-спиновых взаимодействий и времен спиновой релаксации, влекущих за собой наблюдаемое драматическое изменение ЯМР-спектров.

Основной предпосылкой наличия термически достижимого триплетного состояния у кремнийорганических карбоновых дикислот **5**, **6** и **7**, а также их калиевых солей, по-видимому, является наличие в их молекулах единой пространственно протяженной системы квазисопряжения, образование которой, в основном, обусловлено: (p-d) $_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжением бензильных (**6**, **8**) и (p-d) $_{\pi}$ -сопряжением фенильных ядер (**5**, **6**, **7**, **8** и **9**) с атомами кремния, (d-d)-гомосопряжением последних между собой (**5**, **6**, **7**, **8** и **9**) и (p-d) $_{\pi}$ -сопряжением атома кислорода с атомами кремния (**5**, **6**, **7**, **8** и **9**), а также сопряжением кислотных карбоксилатных групп или солевых карбоксилатных анионов с ароматическими кольцами (**5**, **6**, **7**, **8** и **9**). Вопрос о вкладе сверхсопряжения в общую систему квазисопряжения, как уже выше упоминалось, выносится за рамки данной статьи. Отметим только еще раз, что он есть, но не является решающим.

В случае калиевых солей **8**, **9** дикислот **6** и **7** формирование единых систем квазисопряжения схематично можно изобразить следующим образом:

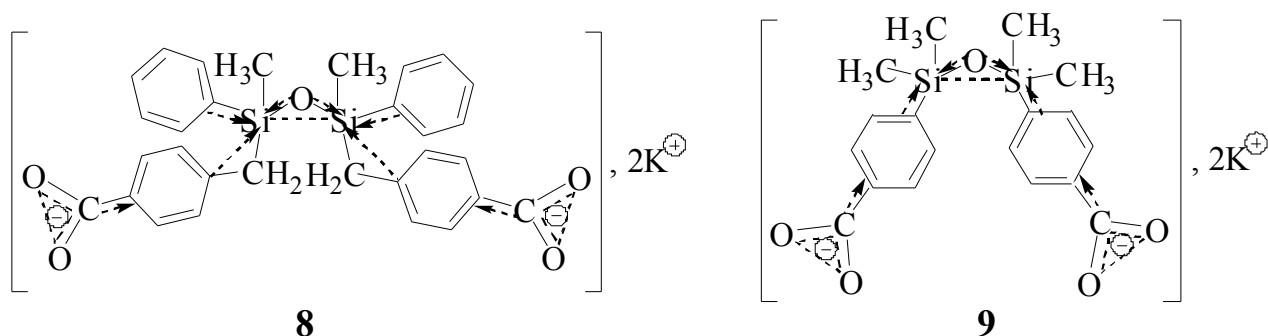


Схема 9.

Вторым движущим фактором перехода **5**, **6**, **7**, **8** и **9** в полярных средах в парамагнитное триплетное состояние является внутримолекулярное кулоновское отталкивание нескомпенсированных отрицательных зарядов в анионе или, особенно, дианионе сопряженного по Бренстеду основания дикислоты. Именно нескомпенсированное кулоновское отталкивание избыточного отрицательного заряда в **5**, **6**, **7**, **8** и **9** вызывает пространственное “разбухание” валентной оболочки молекулы, подъем энергетических уровней заселенных, в первую очередь, граничной и приграничных молекулярных орбиталей с приближением их энергий к энергии вакантных 3d-орбиталей кремния, поскольку последние почти не возмущаются рассматриваемым кулоновским взаимодействием по причине своей незаселенности.

При переходе к все более полярным средам, по мере вышеупомянутого “разбухания” и выравнивания энергий π - и 3d-орбиталей, в **5**, **6**, **7**, **8** и **9** происходит усиление донорно-акцепторных взаимодействий, а именно: $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения и $(p-d)_{\pi}$ -сопряжения бензильных и фенильных ядер с атомами кремния. Вслед за этим растет заселенность 3d-орбиталей, а вместе с ней возрастает сила и роль $(d-d)$ -гомосопряжения атомов кремния между собой. Постепенно усиливается поток электронной “жидкости” по “штриховым маршрутам” (схема 9) системы квазисопряжения, которая, в конечном итоге, становится полноценной системой сопряжения, т.е. превращается или включается в молекулярную орбиталь с полностью делокализованной электронной плотностью.

Вышеназванные факторы, а именно: наличие общей системы квазисопряжения и нескомпенсированное кулоновское отталкивание, вероятно, совместно

приводят к достаточно небольшой величине расщепления основного и первого возбужденного синглетного состояний диссоциированных молекул кремнийорганических карбоновых дикислот **5**, **6**, **7** или их калиевых солей **8** и **9**. При этом может оказаться, что выигрыш в энергии за счет распаривания и триплетного связывания спинов двух электронов будет достаточен для полного или частичного перевода молекулы из диамагнитного в парамагнитное триплетное состояние.

По своей природе энергия, выигрываемая при переходе молекулы в триплетное состояние за счет смены симметрии пространственной части волновой функции (так называемая корреляционная энергия Ферми [115]), является кулоновской энергией и обусловлена сугубо квантово-механической пространственной корреляцией в движении электронов, которое в триплетном состоянии происходит более согласованно, так что усредненное расстояние между электронами в этом состоянии, в целом, значительно больше, чем в аналогичном синглетном состоянии. Именно эта энергия определяет величину синглет-триплетного расщепления первых возбужденных состояний молекулы S_1 и T_1 .

Экспериментально установлено, что величина корреляционной энергии Ферми низшего возбужденного состояния:

$$e^{\hat{O}} \frac{\partial}{\partial \delta} = E_{S_1} - E_{T_1}$$

в сопряженных системах слабо зависит от структуры и размеров молекул. Например, в ряду линейных, нелинейных и циклических аценов величина синглет-триплетного расщепления, уменьшаясь с ростом размеров молекул, тем не менее не становится пренебрежимо малой величиной, а приближается к некоторому предельному значению ≥ 1 eV [115].

Хорошо известно [116], что в комплексах переходных металлов самопроизвольный перескок электрона с одной орбитали на другую, по энергии более высокую, с инверсией спина, ведущей к повышению мультиплетности, иногда выгоден, даже если эти орбитали разделяет энергия, превышающая 2 eV. Ранее одним из авторов данной работы [117] были предсказаны образование и

важная роль подобных отрицательно заряженных циклических гомосопрежженных триплетных интермедиатов в анионной и анионно-координационной полимеризации. Кроме того, напомним, что органические дианионы с основным или термически достижимым триплетным состоянием в литературе хорошо известны [118].

О наличии в молекуле калиевой соли кремнийорганической дикислоты **6** низколежащего триплетного уровня с энергией относительно основного состояния порядка или даже менее 1 eV, свидетельствует наличие в ее спектре возбуждения люминесценции длинноволновой ($\nu_{\max} \approx 1000$ нм), мало интенсивной ($\epsilon \approx 0.02$ лмоль⁻¹–см⁻¹), но очень широкой ($\Delta\nu_{1/2}$ не менее 200 нм) полосы (рис. 11). Заметим, что если эта полоса окажется полосой флюоресценции, а не фосфоресценции, то это будет означать, что триплетный уровень T_1 лежит еще ниже.

В свете вышеизложенного, гипотеза об уширении в полярных средах линий в ЯМР-спектрах дикислоты **6** или ее калиевой соли **8**, вплоть до исчезновения вследствие полного или частичного (т.е. динамического) их пребывания в парамагнитном триплетном состоянии, выглядит вполне оправданной. Тем более, что с кинетической точки зрения запрет на синглет-триплетные переходы частично снимается благодаря достаточно высокому порядковому номеру кремния в Периодической таблице элементов, параллельно с которым возрастает величина и роль спин-орбитального взаимодействия. Последнее приводит к тому, что спин молекулы перестает быть “хорошим” (т.е. строго сохраняющимся) квантовым числом.

Подытоживая вышеизложенное, можно констатировать, что, при прочих равных условиях, разность энергий между основным и первым триплетным состояниями в бензильных производных кремния **6**, **8** намного ниже, чем в фенильных **3**, **5** и **7**. Это говорит о том, что первые обладают пространственно более обширной системой квазисопрежжения. Сравнение их структур еще раз показывает, что последнее возможно лишь благодаря значительному (p-d)_{π,σ}-гомосопрежению 3d-орбиталей двух атомов кремния с p_π-орбиталями, в основ-

ном, ипсо-атомов углерода двух ароматических колец и (d-d)-гомосопряжению атомов кремния между собой.

2.6. Парамагнетизм дианионов диаллильных производных кремния.

Поскольку сообщений о синтезе парамагнитных низкомолекулярных кремнийорганических соединений в литературе еще не появлялось, а попытки обнаружить с помощью ЭПР-спектроскопии парамагнетизм водных растворов бензильных производных кремния **6** и **8** нам не удалось, - (возможно, по одной из следующих причин: 1) главные значения тензора расщепления в нулевом поле по причине низкой симметрии исследуемых нами соединений **6** и **8** должны быть отличны от нуля и не равны друг другу, следовательно, изначально можно было ожидать, что сильные анизотропные флуктуирующие спин-спиновые взаимодействия приведут к очень сильным релаксационным процессам и линия ЭПР у **6** и **8** станет настолько широкой, что ее невозможно будет обнаружить [114]; 2) необходимая для полного уширения сигналов в ЯМР-спектрах концентрация парамагнитных частиц, находящихся в динамическом равновесии с исследуемым веществом, может быть достаточно малой [118]; 3) повышенное поглощение энергии СВЧ-поля сильно полярным растворителем (водой) резко снижает добротность ячейки ЭПР-прибора и может заглубить чувствительность ЭПР-спектрометра ниже уровня, необходимого для надежного измерения магнитных характеристик растворенного вещества) - то, с целью косвенного подтверждения правдоподобности развиваемых представлений, в частности, гипотезы о парамагнитной природе вышеупомянутого отсутствия сигналов в ЯМР-спектрах соединений **6** и **8**, было решено синтезировать литиевые диаллильные производные кремния.

Во-первых, выше было показано, что в **1** и **2** существует единая система квазисопряжения (схема 3), охватывающая всю молекулу. Во-вторых, перевод этих соединений в дианионную форму путем замены одного из водородов при двойной связи каждой аллильной группы, скажем, на литий должен привести, если вышеизложенные представления верны, к переходу дианинов полностью

или частично в парамагнитное триплетное состояние и, тем самым, к эффектам уширения сигналов в ЯМР-спектрах. Полученные результаты оправдали наши ожидания.

^1H -ЯМР-спектры дианионов **10** и **11** (схема 10) в дейтрированном тетрагидрофуране (ТГФ), как и ожидалось, характеризуются отсутствием каких бы то ни было выраженных сигналов, в то время как при разложении этих соединений влажным воздухом в ^1H -ЯМР-спектрах незамедлительно появляется целый массив пиков, соответствующих различным продуктам гидролиза, которые, тем не менее, косвенно подтверждают приписываемую дианионам структуру, в частности, наличие в них связей $\text{Si}-\text{CH}_3$.

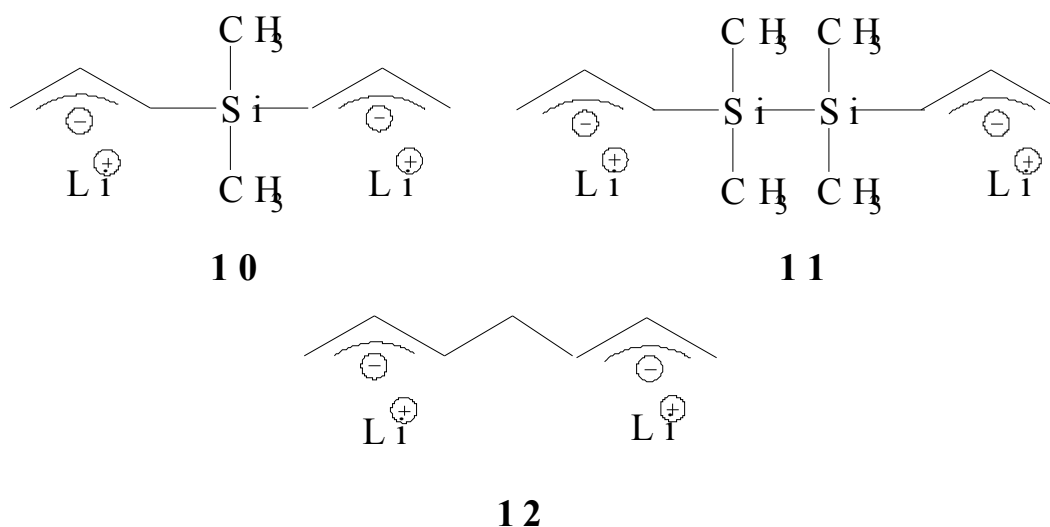


Схема 10.

В случае дианиона сравнения **12**, напротив, не наблюдается никаких аномалий и его ^1H -ЯМР-спектр содержит все ожидаемые сигналы, отвечающие “живому” дианиону, правда, с некоторой примесью моноаниона и продуктов полимеризации.

В целом, растворы кремнийорганических дианионов **10** и **11** в ТГФ представляют из себя темно-коричневые жидкости, отличающиеся повышенной стабильностью при хранении в запаянных ампулах в вакууме (хранение при нормальных условиях в течение года заметных изменений в УФ-спектрах не вызывает). Раствор дианиона **12** обладает слегка желтоватой окраской и значительно меньшей “живучестью”.

Абсорбционные УФ-спектры дианионов **10**, **11** и **12**, записанные относительно исходной смеси (ТГФ : BuLi : ТМЭДА), представлены на рис. 12. И если спектр дианиона **12** не имеет каких-либо особенностей, то спектры дианионов **10** и **11** характеризуются, прежде всего, наличием непрерывного поглощения, вплоть до 700 нм.

Кроме того, при переходе от **10** к **11** длинноволновая часть спектра претерпевает ярко выраженный батохромный сдвиг, столь характерный для выше-рассмотренных переходов от **1** к **2** и от **3** к **4**, что говорит об общих предпосылках, лежащих в его основе, а именно о переходе во всех трех случаях к более обширной системе квазисопрежения.

Таким образом, вышеописанная общая картина поведения дианионов в своих основных чертах полностью дублирует ситуацию, характерную для бензильных производных кремния **6** и **8**. Вряд ли такое совпадение является случайным, скорее в нем проявляется четко выраженная закономерность, а именно: образование протяженной системы квазисопрежения рано или поздно приводит к парамагнетизму, в первую очередь, дианионной формы молекулы.

Особо хочется отметить удивительную стабильность кремнийорганических дианионов, которая, опять же, плохо согласуется с литературными представлениями о доминирующей роли в такого типа соединениях сверхсопрежения, поскольку последнее, оттягивая электронную плотность с связывающих σ -орбиталей или подавая ее на разрыхляющие σ^* -орбитали в случае обратного сверхсопрежения, в любом случае должно дестабилизировать σ -связи кремния, что плохо совместимо с, фактически, многолетней живучестью расворов **10** и **11** в ТГФ.

2.7. $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -Гомосопрежение в пиридинных производных кремния.

В заключение этой главы остановимся кратко на выполненной нами проверке еще одного предсказания. Хорошо известно и почти никем не отрицается, что азотсодержащим кремнийорганическим соединениям присуще как меж-, так и внутримолекулярное комплексообразование атомов азота с кремнием. На

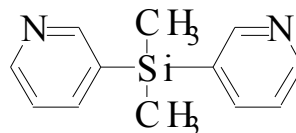
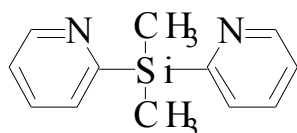
личие последнего особенно убедительно показано на примере многолетнего изучения силатранов [119].

Таким образом, казалось бы, при синтезе азотсодержащих производных с атомом азота в β -позиции относительно кремния реальность β -донорно-акцепторного взаимодействия между атомами азота и кремния трудно оспаривать.

Тем не менее, в недавней работе [120], авторы которой обнаружили неожиданно сильное взаимодействие между азотом и кремнием в N,N,-диметилгидроксиламинохлорсилане: $\text{ClH}_2\text{SiONMe}_2$ (например, в кристалле $\text{ClH}_2\text{SiONMe}_2$ найдено неожиданно малое значение Si-O-N-угла, примерно равное 79.7° , и, соответственно, очень сближенное взаиморасположение атомов азота и кремния на расстоянии всего 2.028 \AA), на основе квантово-химических расчетов говорится лишь об обратном сверхсопряжении неподеленной электронной пары азота на σ^* -разрыхляющие орбитали валентной оболочки кремния. В связи с чем само взаимодействие азота с кремнием авторы [120] даже называют не донорно-акцепторным, а просто донорным (хотя очевидно, что одного без другого не бывает).

Складывается парадоксальная ситуация: при межмолекулярном или трансаннулярном взаимодействии азота с кремнием априори не исключается образование донорно-акцепторного комплекса, в то время как внутримолекулярное β -взаимодействие всегда сводится лишь к обратной гиперконъюгации, даже несмотря на явное сближение взаимодействующих атомов.

В этой связи интересно было исследовать ЯМР-спектры пиридинильных производных кремния на предмет содержащихся в них признаков $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомо-сопряжения в случае β -расположения атома азота относительно кремния в α -производных последнего. С этой целью нами впервые были синтезированы диметил-ди- α -пиридилсилан (**13**) и диметил-ди- β -пиридилсилан (**14**):



13

14

Синтез **14** преследовал цель путем сопоставительного анализа, во-первых, исключить эффект $(p-d)_\pi$ -сопряжения, поскольку следует ожидать, что его влияние на электронную структуру и ЯМР-спектры **13** и **14** будет, примерно, соизмеримым. Во-вторых, по тем же причинам нивелировать возможный эффект от сверхсопряжения атома кремния с пиридилными ядрами и, тем самым, выделить в чистом виде компоненту взаимодействия, связанную с азотом и его расположением как в кольце, так и относительно атома кремния.

^{29}Si -ЯМР-спектры пиридилсиланов были записаны для 5% растворов в CDCl_3 . В спектре **14** присутствует один сигнал в области +7.2 м.д. В случае **13** также наблюдается одиночная, сильно уширенная (18 м.д.), бесструктурная полоса в области -90 м.д., положение которой по сравнению с **14** свидетельствует о наличии в **13** большой избыточной электронной плотности на атоме кремния, составляющей, примерно, половину элементарного заряда электрона.

В этой связи хочется еще раз обратить внимание на то, что с точки зрения обратного сверхсопряжения эта большая избыточная электронная плотность должна находиться, в основном, на σ^* -разрыхляющих орбиталях Si-C_{Ar}-связей, что неизбежно должно было бы привести к дестабилизации и неустойчивости соединения **13**, но эти ожидания вновь не оправдываются.

Большой избыточный заряд и значительное уширение ^{29}Si -ЯМР-полосы **13**, вероятно, объясняются сильным донорно-акцепторным взаимодействием кремния с атомом азота пиридинового цикла прямо через пространство, без участия “посредников”. Поскольку ядро азота обладает спином 1 и квадрупольным моментом, то вследствие этого должно происходить расщепление ^{29}Si -сигнала на три одинаковых компоненты с дополнительным (“квадрупольным”) уширением каждой из них, что и приводит, в конечном итоге, к утрате сверхтонкой структуры ^{29}Si -ЯМР-спектра.

В абсорбционном УФ-спектре **14** (рис. 13) наблюдаются полосы, близкие таковым для 2-пиколина, а именно: бензоидная $^1\text{L}_b$ -полоса и перекрывающаяся с ней полоса $n-\pi^*$ перехода в области 280 нм.

Принципиально иная картина наблюдается в спектре **13** (рис. 13), где наряду с отмеченными выше максимумами полос поглощения наблюдается новая, более длинноволновая полоса при 325 нм, которая на основании ее сольватохромного поведения может быть отнесена к полосе внутримолекулярного переноса заряда. Наличие последней в совокупности с ^{29}Si -ЯМР-данными говорит о том, что в случае **13** мы снова имеем дело с $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжением.

Учитывая проблематичность объяснения вышеописанных спектральных эффектов $(p-d)_{\pi}$ -компонентой гомосопряжения, поскольку последняя с примерно соразмерной интенсивностью может реализовываться и в **13**, и в **14** (правда, в одном случае речь пойдет о $(p-d)_{\pi}$ -гомосопряжении 3d-орбитали кремния с p_{π} -орбиталью атома азота, в другом - с p_{π} -орбиталью β -углеродного атома), приходим к выводу, что в **13** гомосопряжение представлено, в основном, $(p-d)_{\sigma}$ -компонентой, т.е. $(p-d)_{\sigma}$ -гомосопряжением 3d-орбитали кремния с sp^2 -орбиталью неподеленной электронной пары атома азота:

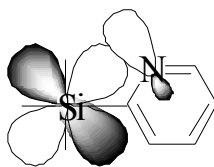


Схема 11.

В отличие от **14** в **13** степени свободы внутреннего вращения пиридильных колец вокруг Si-C_{Ar}-связи в значительной степени должны быть заморожены.

3. Общее обсуждение проблемы.

В заключение, в порядке дискуссии кратко обсудим несколько общих вопросов, касающихся роли и места гомосопряжения в общей химической теории строения молекул.

В современной химии классическая теория строения молекул имеет фундаментальное значение, сравнимое с ролью классической механики в квантовой физике. И точно также, как классическая механика, классическая теория химического строения, несмотря на громадное историческое значение и широкое практическое применение вплоть до наших дней, имеет ряд существенных недостатков, ограничивающих ее аналитическую и предсказательную силу. Это обстоятельство требует введения для согласования теории с опытом ряда дополнительных, по сути, эмпирико-эвристических постулатов или уточнений, без привлечения которых классические структурные формулы становятся непригодными для описания строения и понимания тонких эффектов в сложных молекулах, в том числе, и в элементоорганических соединениях.

Например, классическая теория строения не содержит представлений о взаимодействии и взаимовлиянии удаленных, ковалентно между собою несвязанных атомов. Если принять гипотезу о полном отсутствии таких взаимодействий, то неизбежно приходим к выводу об аддитивности всех физико-химических свойств молекул и вещества в целом - каждый атом и каждая связь будут вносить свой постоянный парциальный вклад в тот или иной характеристический параметр соединения. Такой вывод настолько противоречит реальным экспериментальным фактам, что гипотеза его породившая в настоящее время химиками априори отвергается как не верная или даже абсурдная.

В то же время, несмотря на имеющиеся недостатки, мы, по-прежнему, предпочитаем схематично изображать структуру реальных молекул в виде классических формул с локализованными связями, модифицируя или делокализуя последние введением сверхсопряжения, индуктивного, полярного, мезомерного и др. эффектов, среди которых, в первую очередь, следует назвать гомосопряжение, которое должно занять, как надеются авторы данной работы, подобающее ему место в механизме делокализации электронной плотности в элементоорганической химии вообще и в химии кремния в частности.

Одной из субъективно-объективных причин сохранения и непреходящей ценности в современной химии модифицированных классических структурных формул является принципиальная ограниченность вычислительных методов

квантовой химии, обусловленная бесконечной размерностью гильбертова пространства волновых функций, характеризующих состояние даже простейших молекул. Поэтому при проведении компьютерных квантово-химических расчетов, уже на начальной этапе, при субъективно-объективном выборе приближенного конечного базиса, чтобы в итоге не потерпеть фиаско, исследователи вынуждены ориентироваться на и исходить из классических структурных формул, поскольку в последних воплощен эмпирический опыт многих поколений химиков.

Одним из неизбежных недостатков такого подхода является его фактическая безальтернативность и, во многом, запрограммированная этим проблематичность выхода за рамки классических представлений. Наглядным примером данного изъяна, присущего современной квантовой химии, может служить история с гомосопряжением: несмотря на многочисленные квантово-химические расчеты кремнийорганических соединений, последние оказались не чувствительны к этому эффекту.

С другой стороны, полный отказ от структурных формул с локализованными связями приведет к излишней раскованности квантово-химических методов, их оторванности от экспериментальной базы, что также не позволит преодолевать рамки классической структурной теории молекул, поскольку нет никаких априорных критериев пригодности или непригодности рассчитываемых приближенных волновых функций. Ситуация еще усугубляется тем, что любая добавка к пробной волновой функции за счет даже небольшой, содержащейся в ней конструктивной, ортогональной к пробной волновой функции составляющей, может только понизить, искажая при этом остальной своей частью другие молекулярные параметры, варьируемую полную энергию системы, точное нижнее предельное значение которой, согласно квантовой механике [121], существует, единственно и определяет единственную, истинную, но, к сожалению, заранее не известную и без эксперимента не познаваемую волновую функцию.

Кроме того, согласно теории возмущений [121], изменению волновой функции первого порядка соответствует изменение полной энергии лишь второго порядка, поэтому незначительному изменению или небольшой погрешности

в определении полной энергии системы может соответствовать гораздо более значимое перераспределение или большая неопределенность в определении электронной плотности в молекуле и наоборот. При этом эти вариации не обязаны сопровождаться соразмерными изменениями других внутренних параметров системы, что может препятствовать их экспериментальной идентификации.

Таким образом, для формирования принципиально новых, в том числе, и структурных представлений, что является одной из самых важных задач теоретической химии, не обойтись без проведения экспериментальных исследований. Более того, на современном этапе развития теоретической химии именно в итоге обобщения экспериментальных результатов только и могут формироваться новые, концептуальные, химически значимые идеи. Вычислительная квантовая химия может в этом помочь, но не доминировать в процессе анализа и осмысления экспериментальных данных.

Поэтому окончательное признание реальности $(p-d)_{\pi,\sigma}$ - и $(d-d)$ -гомосопряжения зависит, в первую очередь, не от количества подтверждающих или опровергающих квантово-химических расчетов, а от результатов дальнейшей экспериментальной работы. Естественно, что $(p-d)_{\pi,\sigma}$ - и $(d-d)$ -гомосопряжение должно быть присуще не только кремнию, но, вероятно, в большей или меньшей степени при подходящих структурных условиях всем органическим соединениям, содержащим d-элементы.

Убедительнейшим примером реализации и демонстрацией значимости $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения может явиться синтез и исследование полигомосопряженных полимеров, например, следующих прогнозируемых структур:

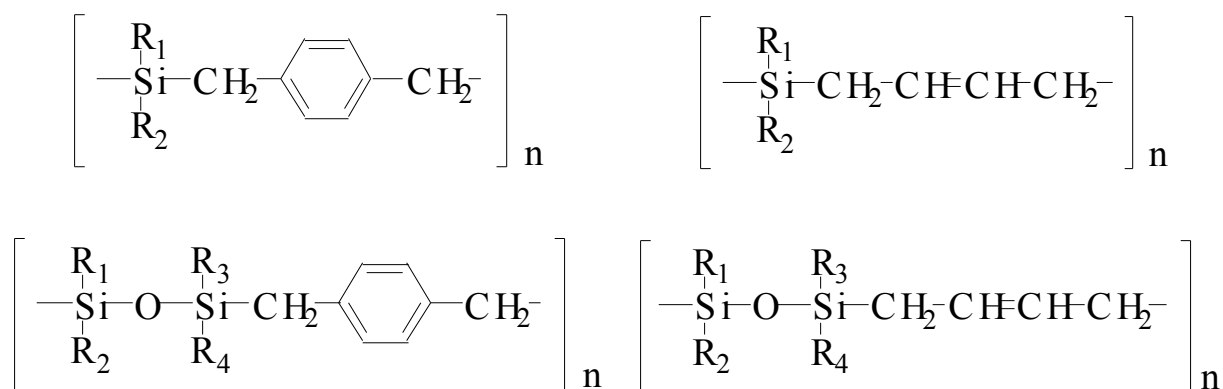


Схема 12.

Экспериментальное доказательство наличия в таких полимерах расширенных зон квазисопряжения будет четким и, одновременно, окончательным свидетельством в пользу важности $(p-d)_{\pi,\sigma}$ - и $(d-d)$ -гомосопряжения в кремнийорганических и, одновременно, в других элементоорганических соединениях.

Примечание: один из полигомосопряженных полимеров бензильного типа, а именно: полидиметил(п-метилентолил)силан нами уже получен [122]. Предварительное исследование показало, что данный полимер поглощает в видимой области спектра, и, более того, с ростом молекулярной массы олигомера наблюдается батохромный сдвиг длинноволнового края поглощения. В совокупности это указывает на постепенное формирование с удлинением полимерной цепи все более расширенных зон квазисопряжения. Об этом косвенно свидетельствует и крайне низкая растворимость полимера.

4. Выводы.

На основе анализа, подчеркнем, первичных экспериментальных данных, полученных при исследовании впервые нами синтезированных диаллильных, дибензильных и дипиридилных производных моно-, дисалана и дисилоксана, а также учитывая и критически оценивая имеющиеся литературные представления, мы пришли к следующим выводам:

1. При обсуждении тонких эффектов в нейтральных или отрицательно заряженных формах элементоорганических, как низкомолекулярных, так и полимерных соединениях необходимо учитывать донорно-акцепторное взаимодействие валентной оболочки элемента с n - или π -электронодонорным центром, находящимся в β -положении относительно центрального атома. Это взаимодействие осуществляется непосредственно через пространство по механизму $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомосопряжения и проявляется в наличии необратимого по своей природе внутримолекулярного комплекса с переносом заряда, в котором n - или

π -орбитали лиганда выступают в качестве донора, а d-орбитали элемента в роли акцептора электронной плотности, что иллюстративно представлено на схемах 1, 2, 5, и 11.

2. В соединениях с несколькими атомами d-элемента(ов), расположенных в β -положении относительно друг друга, в том числе и в полимерах, заметную роль может играть (d-d)-гомосопряжение валентных оболочек атомов элемента(ов) между собой (схема 6), что может привести в регулярно построенных макромолекулах к расщеплению d-орбиталей с последующим формированием молекулярных d-орбитальных зон.
3. В развитие теоретической элементорганической химии предлагается гипотеза, согласно которой $(p-d)_{\pi,\sigma}$ - и (d-d)-гомосопряжение является одним из основных механизмов “неклассической” делокализации электронной плотности в нейтральных или отрицательно заряженных формах элементорганических соединениях, в ряде случаев более важным, чем $(p-d)_{\pi}$ - и (d-d)-сопряжение, а также “прямое” и “обратное” сверхсопряжение.
4. На основе $(p-d)_{\pi,\sigma}$ - и (d-d)-гомосопряжения в элементорганических соединениях возможно образование единых зон “квазисопряжения”, в формирование которых определенный вклад могут вносить также следующие эффекты: 1) $(p-d)_{\pi}$ -сопряжение атомов элемента (кремния, германия, олова, серы, фосфора и др.) с α - π -системами или неподеленными электронными α -парами; 2) (d-d)-сопряжение атомов элемента(ов) между собой, а также 3) сверхсопряжение, однако роль последнего (в отличие от катионных производных элементов IV группы с положительно заряженным акцепторным центром в β -положении к элементу) не является решающей (схемы 3, 7, 9).
5. Впервые показано, что дианионы кремнийорганических соединений могут обладать термически достижимым триплетным состоянием, низкое значение энергии которого обусловлено наличием в этих соединениях единой системы квазисопряжения и некомпенсированного кулоновского отталкивания избыточного отрицательного заряда.

6. Предсказано существование нового класса жестко-гибких полимерных систем - полигомосопряженных элементоорганических полимеров, характеризующихся наличием зон расширенного квазисопряжения, решающий вклад в образование которых вносит $(p-d)_{\pi,\sigma}$ - и $(d-d)$ -гомосопряжение. Целенаправленно синтезирован первый представитель нового класса полигомосопряженных полимеров - поли(диметилсилил-п-ксилилиден). УФ-спектры последнего подтверждают наличие в нем предсказываемых зон расширенного квазисопряжения.

5. Экспериментальная часть.

^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектры снимали на приборе “Bruker AC-200” (200.132 MHz for ^1H) с использованием дейтерированных растворителей. Калибровку шкалы химических сдвигов проводили по сигналам остаточных протонов или ядер растворителя. Твердотельные ^{13}C -ЯМР-спектры получены с помощью “Bruker CXP-100”. Спектры ^{29}Si -ЯМР записаны на приборе “Bruker DRX-300”.

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker IFS-88. Образцы готовили в виде прессованных таблеток с KBr. Все измерения проведены при 20 °C с использованием внутреннего термостата прибора.

Электронные спектры поглощения и флуоресценции получены с использованием универсального спектрально-вычислительного комплекса “KSVU-23” (лампа ДДС-30 для спектров поглощения и ДКСШ-150 для спектров люминесценции). Во всех случаях использовали стандартные 1 см плоскопараллельные четырехгранные кварцевые кюветы фирмы “Hitachi”.

Спектры рамановского рассеяния изучали на модифицированном спектрометре ДФС-24. Рассеяние возбуждали с помощью линии 6328 Å гелий-неонового лазера.

Классический элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Perkin-Elmer. Определение содержания кремния проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе AAS-30 (лампа SiHK, пламя ацетилен-закись азота, длина волны 251.6 нм). Содержание кремния в кремнийорганических диоксидах определяли на плазменном масс-спектрометре “Plasmaquad-3”. Внутренний стандарт ^{115}In . Определяемый пик ^{29}Si .

Все исследуемые соединения были получены согласно приводимым в литературе методикам. Структура конечных и промежуточных продуктов подтверждена данными ИК-, рамановской-, ^1H -, ^{13}C - и ^{29}Si -ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Частично их синтез подробно описан в наших предыдущих работах [77, 78, 123], частично в статье, направленной в печать.

6. Благодарности.

Авторы выражают благодарность А.В.Добродумову, А.В.Грибанову, Н.Г.Антонову за получение первичных данных ЯМР-спектроскопии, Б.З.Волчку за запись ИК-спектров, В.Б.Кулику и И.О.Новаку за запись спектров рамановского рассеяния.

7. Литература.

- [1] S.N. Ushakov and I.M. Itenberg, Zh. Obshch. Khim., 7 (1937) 2495.
- [2] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals, 3rd edn., Cornell Univ. Press, Ithaca-New York, 1960.
- [3] R.T. Sanderson, J. Amer. Chem. Soc., 105 (1983) 2259.
- [4] М.Г. Воронков, В.П. Милешкевич, Ю.А. Южелевский, Силоксановая связь, Наука, Новосибирск, 1976.
- [5] Z. Rappoport and Y. Apeloig (Eds.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Parts 1, 2, 3, John Wiley & Sons, Chichester-New York-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto, 1998.
- [6] D. Kost and I. Kalikhman, Hypervalent Silicon Compounds, in Z. Rappoport and Y. Apeloig (Eds.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Part 2, John Wiley & Sons, Chichester-New York-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto, 1998, Chapter 23.
- [7] F.E. Hahn, M. Keck and K.N. Raymond, Inorg. Chem., 34 (1995) 1402.
- [8] C. Breliere, F. Carre, R.J.P. Corriu and G. Royo, Organometallics, 7 (1988) 1006.
- [9] C. Breliere, F. Carre, R.J.P. Corriu G. Royo, M. Wong Chi Man and J. Lapasset, Organometallics, 13 (1994) 307.
- [10] F. Carre, C. Chuit, R.J.P. Corriu, A. Mehdi and C. Reye, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 10 (1994) 1097.
- [11] J.L. Robinson, W.M. Davis and D. Seyterth, Organometallics, 10 (1991) 3385.
- [12] A.R. Bassindale, S.J. Glynn, P.G. Taylor, Activating and Directive Effects of Silicon, in Z. Rappoport and Y. Apeloig (Eds.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Part 1, John Wiley & Sons, Chichester-New York-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto, 1998, Chapter 7.
- [13] J.B. Lambert and X. Liu, J. Organomet. Chem., 521 (1996) 203.
- [14] L.O. Brockway and F.T. Wall, J. Amer. Chem. Soc., 56 (1934) 2373.
- [15] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 2nd edn., Cornell Univ. Press, New York, 1950.

- [16] Современные проблемы органической химии, Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1969.
- [17] S. Sujishi and S. Witz, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 4631.
- [18] J. Chatt and A.A. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 4403.
- [19] R.A. Benkeser and H.R. Krysiak, J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953) 2421.
- [20] L. Goodman, A.H. Konstam and L.H. Sommer, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1965) 1012.
- [21] L. Delmulle and G.P. van der Kelen, J. Mol. Struct., 66 (1980) 309.
- [22] S. Yamaguchi and K. Tamao, Bull. Chem. Soc. Japan, 69 (1996) 2327.
- [23] H. Kwart and K.G. King, d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur, Springer, Berlin, 1977.
- [24] R. Ponec, L. Dejmek and V. Chvalovsky, Collect. Czech. Chem. Commun., 46 (1981) 2663.
- [25] A.E. Reed, C. Schade, P.v.R. Schleyer, P.V. Kamath and J. Chandrasekhar, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1988) 67.
- [26] A.N. Egorochkin, G.A. Razuvaev and M.A. Lopatin, J. Organomet. Chem., 344 (1988) 49.
- [27] H. Bock, Angew. Chem., 101 (1989) 1659.
- [28] А.Н. Егорочкин, Успехи химии, 61 (1992) 1092.
- [29] R.S. Mulliken, J. Chem. Phys., 7 (1939) 339.
- [30] J.W. Beker and W.S. Nathan, J. Chem. Soc., (1935) 1844.
- [31] T.G. Traylor, W. Hanstein, H.J. Berwin, N.A. Clinton and R.S. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 5715.
- [32] C.G. Pitt, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1971) 816.
- [33] C.G. Pitt, J. Organomet. Chem., 61 (1973) 49.
- [34] W. Kaim, J. Organometal. Chem., 282 (1985) 1.
- [35] T. Schaefer, R. Sebastian and G.H. Penner, Can. J. Chem., 69 (1991) 496.
- [36] D. Bethell and V. Gold, Carbonium Ions an Introduction, Academic Press, London-New York, 1967.
- [37] C.E. Keller and R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 604.
- [38] S. Winstein, H.D. Kaesz, C.G. Kreiter and E.C. Friedrich,

- J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 3267.
- [39] D.J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York-London, 1965.
- [40] A.J. Noest and N.M.M. Nibbering, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 6427.
- [41] R.E. Lee and R.R. Squires, J. Amer. Chem. Soc., 108 (1986) 5078.
- [42] A.I. Shatenshtein, Advan. Phys. Org. Chem., 1 (1963) 186.
- [43] J. Mathieu, R. Panico, Mechanismes Reactionnels en Chimie Organique, Hermann, 1972.
- [44] Ю.А. Жданов, Теория строения органических соединений, Высшая школа, Москва, 1971.
- [45] H.-D. Martin, B. Mayer, R.W. Hoffmann, A. Riemann and P. Rademacher, Chem. Ber., 118 (1985) 2514.
- [46] H. Krawczyk, H. Szatylowicz and A. Cryff-Keller, Magn. Reson. Chem., 33 (1995) 349.
- [47] O.M. Steward and O.R. Pierce, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 4932.
- [48] A. Streitwieser Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons, New York-London, 1961.
- [49] E.A. Fehnel and M. Carmack, J. Amer. Chem. Soc., 71 (1949) 84, 2889.
- [50] H.H. Jaffe and Milton Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York-London, 1962.
- [51] K. Kobayashi, K. Ono, T. Ishida, S. Masuda and Y. Harada, Chem. Lett., (1987) 257.
- [52] J. Nagy, J. Reffy, A. Kuzsmann-Borbely, K. Palossy-Becker, J. Organometal. Chem., 3 (1967) 393.
- [53] B.G. Ramsey, Electronic Transitions in Organometalloids, Academic Press, New York-London, 1969.
- [54] T. Kawamura and J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 648.
- [55] G. Griller, K.C. Mao, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 6459.
- [56] J.B. Lambert, Tetrahedron, 46 (1990) 2677.
- [57] H.-U. Siehl and T. Müller, Silyl-Substituted Carbocations, in Z. Rappoport and Y. Apeloig (Eds.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Part 1,

- John Wiley & Sons, Chichester-New York-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto, 1998, Chapter 12.
- [58] J.B. Lambert, Y. Zhao, R.W. Emblidge, L.A. Salvador, X. Liu, J.-H. So and E.C. Chelius, *Acc. Chem. Res.*, 32 (1999) 183.
- [59] A. Schweig, U. Weidner and G. Manuel, *Angew. Chem., Intern. Ed.*, 11 (1972) 536.
- [60] C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo and P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) 149.
- [61] I. Bertoti, S. Cradock, E.A.V. Ebsworth and R.A. Whiteford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 937.
- [62] F. Bernardi, M. Guerra and G.F. Pedulli, *Tetrahedron*, 34 (1978) 2141.
- [63] A.C. Hopkinson and M.H. Lien, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 998.
- [64] E. Magnusson, *Tetrahedron*, 41 (1985) 2945.
- [65] A.E. Reed and P.v.R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7362.
- [66] A.E. Reed and P.v.R. Schleyer, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3969.
- [67] *Silicon Chemistry, Chemical Review*, 95 (1995) No 5.
- [68] F.C. Whitmore and L.H. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 481.
- [69] L.H. Sommer, E. Dorfman, G.M. Goldberg and F.C. Whitmore F.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 488.
- [70] G. Distefano, S. Pignataro, L. Szepes and J. Borossay, *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 173.
- [71] T. Veszpremi, Y. Harada, K. Ohno and H. Muto, *J. Organometal. Chem.*, 266 (1984) 9.
- [72] T. Doerner, R. Gleiter and F.A. Neugebauer, *Eur. J. Org. Chem.*, (1998) 1615.
- [73] R. Gleiter, T. Doerner and H. Irngartinger, *Liebigs Ann. Org. Bioorg. Chem.*, (1996) 381.
- [74] T. Haumann, J. Benet-Buchholz, F.-G. Klärner and R. Boese, *Liebigs Ann./Recueil*, (1997) 1429.
- [75] R. Gleiter, R. Merger and H. Irngartinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 114 (1992) 8927.
- [76] R.O. Angus and R.P. Johnson, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 314.
- [77] L. Isaacs, A. Wehrsigs and F. Diederich, *Helv. Chim. Acta*, 76 (1993) 1231.

- [78] R.C. Haddon and K. Raghavachari, *Tetrahedron*, 52 (1996) 5207.
- [79] H. Iikura, S. Mori, M. Sawamura and E. Nakamura, *J. Org. Chem.*, 62 (1997) 7912.
- [80] A.G. Martinez, J.O. Barcina, A.d.F. Cerezo and R.G. Rivas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 120 (1998) 673.
- [81] C. F. Jr. Wilcox, D.A. Blain, J. Cladry, G. Van Duyne, R. Gleiter and M. Eckert-Maksic, *J. Amer. Chem. Soc.* 108 (1986) 7693.
- [82] С.С. Скороходов, Д.Н. Асиновская, А.И. Григорьев, А.Я. Волков, С.В. Лукасов, А.Д. Савенков, С.В. Жуков, *Высокомолек. Соед.*, 35A (1993) 237.
- [83] А.Ю. Осадчев, А.И. Григорьев, Н.А. Андреева, В.В. Шаманин, С.С. Скороходов, *Высокомолек. Соед.*, 41A (1999) 417.
- [84] Т.И. Борисова, В.П. Малиновская, С.В. Жуков, А.Ю. Осадчев, С.С. Скороходов, *Высокомолек. Соед.*, 41A (1999) 1341.
- [85] Т.П. Степанова, Т.И. Борисова, А.Ю. Осадчев, С.С. Скороходов, *Высокомолек. Соед.*, 41A (1999) 1613.
- [86] А.Д. Петров, Ю.П. Егоров, В.Ф. Миронов, Г.И. Никишин, А.А. Бугоркова, *Изв. АН СССР, ОХН*, (1956) 50.
- [87] А.Д. Петров, Е.А. Чернышев, М. Биску, *Изв. АН СССР, ОХН*, (1956) 1445.
- [88] В.Ф. Миронов, Н.А. Погонкина, *Изв. АН СССР, ОХН*, (1959) 81.
- [89] Е.А. Чернышев, *Изв. АН СССР, ОХН*, (1960) 80.
- [90] А.Н. Несмеянов, *Избр. Труды*, Т. 3, Изд-во АН СССР, Москва, 1959.
- [91] А.Д. Петров, В.Ф. Миронов, В.А. Пономаренко, Е.А. Чернышев, *Синтез кремнийорганических мономеров*, Изд-во АН СССР, Москва 1961.
- [92] В.Ф. Миронов, *Диссертация*, МХТИ им. Д.И. Менделеева, Москва, 1952.
- [93] W. Schäfer and A. Schweig, *Chem. Commun.*, (1972) 824.
- [94] U. Weidner and A. Schweig, *J. Organomet. Chem.*, 39 (1972) 261.
- [95] A.W.P. Jarvie, *Organomet. Chem., Rev. Sect.*, A6 (1970) 153.
- [96] H. Bock und W. Ensslin, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 435.
- [97] M. Imachi, J. Nakawaga and M. Hayashi, *J. Mol. Struct.*, 102 (1983) 403.
- [98] T. Yamabe, K. Nakamura, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Kawauchi and

- M. Ishikawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 119 (1997) 807.
- [99] Б.И. Ионин, Б.А. Ершов, А.И. Кольцов, ЯМР-спектроскопия в органической химии, Химия, Ленинград, 1983.
- [100] M. Imachi, J. Nakawaga and M. Hayashi, *J. Mol. Struct.*, 102 (1983) 403.
- [101] В.И. Нефедов и В.И. Вовна, Электронная структура органических и элементоорганических соединений, Наука, Москва, 1989.
- [102] Y. Takeuchi and T. Takayama, ^{29}Si NMR Spectroscopy of organosilicon compounds, in Z. Rappoport and Y. Apeloig (Eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Part 1, John Wiley & Sons, Chichester-New York-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto, 1998, Chapter 6.
- [103] Ю.П. Егоров, П.А. Бажулин, Докл. АН СССР, ОХН, 88 (1953) 647.
- [104] Н.А. Чумаевский, Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IVБ и VB групп, Наука, Москва, 1971.
- [105] В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т.А. Шахвердов, Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, Наука, Ленинград, 1977.
- [106] W.M. Shubert and J. Robins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 559.
- [107] C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths Scientific Publications, London, 1960.
- [108] N.C. Kutress, A.R. Katrizky, C. Eaborn, R.M. Walton and R.D. Topsom, *J. Organomet. Chem.*, 42 (1972) 131.
- [109] J.B. Lambert and R.A. Singer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10246.
- [110] S.Q.A. Rizvi, B.O. Gupta, W. Adcock, D. Doddrell and W. Kitching, *J. Organomet. Chem.*, 63 (1973) 67.
- [111] J.A. Barltrop and J.D. Coyle, *Excited States in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, London-New York-Sydney-Toronto, 1975.
- [112] Einführung in die Photochemie von einem Autorenkollektiv, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976.
- [113] S.B. Speck, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 1689.
- [114] A. Carrington and A.D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics*, Harper & Row, New York-

Evanston-London, 1967.

- [115] S.P. McGlynn, T. Azumi and M. Kinoshita, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice-Hall, New Jersey, 1969.
- [116] F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York-London-Sydney, 1966.
- [117] V.V. Shamanin, *Adv. Polym. Sci.*, 112 (1994) 135.
- [118] Ионы и ионные пары в органических реакциях. Под ред. М.Шварца. Пер. с англ. Под ред. И.П.Белецкой. - М.: Мир, 1975, 424 с.
- [119] V. Pestunovich, S. Kirpichenko and M. Voronkov, *Silatrane and Their Tricyclic*
Analogues, in Z. Rappoport and Y. Apeloig (Eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Part 2, John Wiley & Sons, Chichester-New York-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto, 1998, Chapter 24.
- [120] N.W. Mitzel and U. Lohse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 120 (1998) 7320.
- [121] T. Nakajima, in S. Nagakura and T. Nakajima (Eds.), *Quantum Theory in Chemistry*, Iwanami Shoten, Tokyo, 1979, Chapter 2.
- [122] А.Ю. Осадчев, В.В. Шаманин, С.С. Скороходов, Неопубликованные данные.
- [123] А.Ю. Осадчев, С.С. Скороходов, *Журн. Прикл. Хим.*, 71 (1998) 697.

Таблица 1.

Ковалентные и вандерваальсовы радиусы (для простых связей) атомов первого, второго и третьего периодов периодической системы элементов [2, 3].

| Ковалентные радиусы, Å | | | | | | | |
|----------------------------|------|----|-------|---|------|----|------|
| H | 0.30 | | | | | | |
| | | C | 0.772 | N | 0.74 | O | 0.74 |
| | | Si | 1.169 | P | 1.10 | S | 1.04 |
| | | | | | | F | 0.72 |
| | | | | | | Cl | 0.99 |
| Вандерваальсовы радиусы, Å | | | | | | | |
| H | 1.2 | | | | | | |
| | | C | 1.70 | N | 1.5 | O | 1.4 |
| | | Si | 2.17 | P | 1.9 | S | 1.85 |
| | | | | | | F | 1.35 |
| | | | | | | Cl | 1.80 |

Таблица 2.

Химические сдвиги ^{13}C - и ^{29}Si -ЯМР-сигналов в м.д. для тетраметилсилана (ТМС), диметилдиаллилсилана (**1**), гексаметилдисилана (ГМДС), тетраметилдиаллилдисилана (**2**) и 1,5-гексадиена (ГД).

| | $^{-13}\text{CH}_2-$ | $^{-13}\text{CH=}$ | $=^{13}\text{CH}_2$ | $^{-13}\text{CH}_3$ | ^{29}Si |
|------|----------------------|--------------------|---------------------|---------------------|------------------|
| ТМС | — | — | — | 0.00 | 0.00 |
| 1 | 24.35 | 137.98 | 114.91 | -3.26 | -0.17 |
| ГМДС | — | — | — | -1.67 | -6.23 |
| 2 | 24.20 | 138.45 | 115.29 | -4.55 | -6.42 |
| ГД | 32.20 | 137.06 | 113.72 | — | — |

Таблица 3.

Частоты колебаний в ИК- и Раман-спектрах тетраметилсилана (ТМС),
 диметилдиаллилсилана (**1**), гексаметилдисилана (ГМДС),
 тетраметилдиаллилдисилана (**2**) и 1,5-гексадиена (ГД).

| Частоты колебаний, см ⁻¹ | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------|-----------------|-------------|--------------|-----------------|-------------|
| Соединение | ИК-спектр | | | Раман-спектр | | |
| | $\nu_{C=C}$ | ν_{Si-CH_3} | ν_{C-H} | $\nu_{C=C}$ | ν_{Si-CH_3} | ν_{C-H} |
| ТМС | — | 1254 | — | — | 1254 | — |
| 1 | 1630 | 1252 | 3078 | 1628 | 1253 | 3075 |
| ГМДС | — | 1259 | — | — | 1259 | — |
| 2 | 1629 | 1255 | 3079 | 1627 | 1258 | 3076 |
| ГД | 1645 | — | 3078 | 1640 | — | 3090 |

Таблица 4.

Энергии 1L_b -переходов в п-замещенных
фенильных и бензильных производных кремния [107]
(32 % по объему водный метанол; в случае * - гексан).

| X | λ_{\max} , нм | | $\Delta\lambda_{\max}$, нм |
|------------------|--|---|-----------------------------|
| | X-C ₆ H ₄ -CH ₃ | X-C ₆ H ₄ -CH ₂ -Si(CH ₃) ₃ | |
| H | 208 | 222.5 | 14.5 |
| CH ₃ | 212 | 226.5 | 14.5 |
| Cl | 220 | 229 | 9 |
| NO ₂ | 281 | 305 | 24 |
| COOH* | 240.5 | 256.5 | 16 |
| OCH ₃ | 223 | 229 | 6 |

Таблица 5.
Константы ядерного спин-спинового расщепления
в триметилсилилбензиле [109].

| X | $^1J(^{13}C_{\text{ipso}}-^{13}CH_2)$, Hz | $^1J(^{13}CH_2-^{29}Si)$, Hz |
|-----|--|-------------------------------|
| MeO | 41.5 | 46.9 |
| Me | 41.1 | 46.5 |
| H | 40.9 | 46.1 |
| CN | 40.4 | 43.8 |

Подписи к рисункам.

Рис. 1. Спектры Рамановского рассеяния 1,5-гексадиена (ГД) (кривая 1) и диметилдиаллилсилана (**1**) (кривая 2) в массе, 20 °С.

Рис. 2. Спектры флуоресценции диметилдиаллилсилана (**1**) (кривая 1) и тетраметилдиаллилдисилана (**2**) (кривая 2) в пентане, $3 \cdot 10^{-4}$ М, 20 °С.

Рис. 3. Абсорбционные УФ-спектры коэффициентов Эйнштейна 1,3-диметил-1,3-дифенил-1,3-бис-(п-толил)-дисилоксана (**3**) (кривая 1) и 1,3-диметил-1,3-дифенил-1,3-бис-(п-толилметил)-дисилоксана (**4**) (кривая 2) в н-гексане, $1.5 \cdot 10^{-4}$ М, 20 °С.

Рис. 4. Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции 1,3-диметил-1,3-дифенил-1,3-бис-(п-толил)-дисилоксана (**3**) (кривая 1) и 1,3-диметил-1,3-дифенил-бис-(п-толилметил)-дисилоксана (**4**) (кривая 2) в диоксане, $1.0 \cdot 10^{-6}$ М, 20 °С.

Рис. 5. ^{29}Si -ЯМР-сигналы 1,3-диметил-1,3-дифенил-1,3-бис-(п-толил)-дисилоксана (**3**) и 1,3-диметил-1,3-дифенил-бис-(п-толилметил)-дисилоксана (**4**), 20 % р-р в CDCl_3 , 20 °С.

Рис. 6. ^{13}H -ЯМР-спектр 1,3-диметил-1,3-дифенил-1,3-бис-(4-хлорокарбонилфенилметил)-дисилоксана в толуоле- D_8 , 20 °С.

Рис. 7. ИК-спектр 1,3-диметил-1,3-дифенил-1,3-бис-(п-карбокситоллил)-дисилоксана, KBr, 20 °С.

Рис. 8. Твердотельный ^{13}C -ЯМР-спектр 1,3-диметил-1,3-дифенил-1,3-бис-(п-карбокситолил)-дисилоксана, 20 °С.

Рис. 9. ^1H -ЯМР-спектр 1,1,3,3,-тетраметил-1,3,-бис-(п-карбоксифенил)-дисилоксана, DMSO-D_6 , 20 °С.

Рис. 10. Зависимость пиковой интенсивности сигналов в ^1H -ЯМР-спектре 1,1,3,3,-тетраметил-1,3,-бис-(п-карбоксифенил)-дисилоксана от степени оттитрованности Y , $\text{DMFA-D}_7 + \text{D}_2\text{O}$, 20 °С.

Рис. 11. Спектр возбуждения люминесценции калиевой соли 1,3-диметил-1,3-дифенил-1,3-бис-(п-карбокситолил)-дисилоксана, H_2O , 20 °С.

Рис. 12. Абсорбционные УФ-спектры дианионов **10** (кривая 1), **11** (кривая 2) и **12** (кривая 3). Базовая линия соотнесена с составом исследуемого раствора - ТГФ : BuLi : ТМЭДА в пропорциях, соответствующих использовавшимся при получении дианионов, 20 °С.

Рис. 13. Абсорбционные УФ-спектры диметил-ди- α -пиридилсилана **13** (кривая 1) и диметил-ди- β -пиридилсилана **14** (кривая 2) в метаноле, 20 °С.